

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ АМИНОВОЙ  
СЕРООЧИСТКИ ГАЗОВ

## AMINEGASSWEETENINGTECHNOLOGY

Определены основные факторы, влияющие на работу установок аминовой сероочистки газов. Анализ показал, что растворы метилдиэтанолamina содержат примеси, которые ухудшают степень сероочистки и увеличивают коррозионную активность аминных растворов. Высокий уровень термостабильных солей, аминокислот и связанного амина в растворах алканоламинов на установках ОАО «Газпром нефтехим Салават» вызывает перерасход энергоресурсов, коррозию оборудования, вспенивание и унос раствора, образование отложений в теплообменном оборудовании.

Показано, что после очистки рабочих растворов метилдиэтанолamina на ионнообменной смоле содержание термостабильных солей, ионов хлора и электропроводность растворов значительно снижается. Проведенные исследования показали актуальность разработки новых эффективных способов очистки аминных растворов от примесей.

The main factors influencing amine gas sweetening unit performance have been determined. The analysis results showed that methyldiethanolamine solutions contain some impurities which deteriorate sweetening efficiency and enhance corrosiveness of amine solutions. High level of heat-stable salts, amino acids and fixed amine in alkanolamine solutions at the plants of OJSC Gazprom neftekhimSalavat produce excess energy consumption, equipment corrosion, foaming and solution entrainment, sediment formation in heat-exchange equipment. It is shown that after methyldiethanolamine solution treatment in ion exchange resin heat-stable salt and chloride ion content as well as electrical conductivity of the solutions are sufficiently reduced. The study conducted showed the importance of developing new efficient methods for amine solution purification.

**Петров И.В., Павлов М.Л.,  
Спащенко А.Ю., Гуськов Б.О.**  
ФГБОУ ВПО «Уфимский  
государственный нефтяной  
технический университет», г. Уфа,  
Российская Федерация  
ООО «Научно-технический центр  
Салаватнефтеоргсинтез»,  
г. Салават, Российская Федерация

**I.V.Petrov, M.L.Pavlov,  
A.Yu.Spaschenko, B.O.Guskov**  
FSBEI of HPE Ufa State Petroleum  
Technological University, Ufa, the  
Russian Federation  
LLC Scientific and Technical Center  
Salavatnefteorgsintez, Salavat,  
the Russian Federation

**Ключевые слова:** нефтеперерабатывающий завод, амин, термостабильные соли, ионнообменные смолы.

**Key words:** refinery, amine, heat-stable salts, ion exchange resins.

### Введение

Дегградация аминных растворов — это одна из серьезных проблем при эксплуатации установок очистки газа. Высокий уровень примесей в растворах на установках ОАО «Газпром нефтехим Салават» вызывает перерасход энергоносителей, коррозию оборудования, вспенивание и унос раствора, образование отложений в теплообменном оборудовании.

В настоящее время на промышленных установках очистки газов от сероводорода широко применяется метилдиэтаноламин (МДЭА).

МДЭА среди всех алканоламинов является наиболее устойчивым к дегградации. МДЭА не имеет атом водорода, присоединенный к азоту и не может реагировать непосредственно с  $\text{CO}_2$  с образованием карбамата. Реакция с  $\text{CO}_2$  может происходить только после растворения  $\text{CO}_2$  в воде с образованием радикала бикарбоната, который затем реагирует с амином. МДЭА может реагировать с  $\text{H}_2\text{S}$  по механизму передачи протона от первичного и вторичного аминов. Механизм дегградации, вызванный  $\text{CO}_2$ , был изучен Клосманном (рисунок 1).

Молекула МДЭА деградирует на термостабильные смолы (ТСС), диэтаноламин (ДЭА), метилмоноэтаноламин (ММЭА) и бицин. Бис-(гидроксиэтил)глицин (бицин) является продуктом дегградации, полученного в присутствии ДЭА и нестабильных промежуточных химических веществ. Он рассматривается как коррозионноактивное вещество. ММЭА является одним из простых аминов, который образуется при дегградации МДЭА, так как ММЭА представляет собой вторичный амин, который непосредственно реагирует с  $\text{CO}_2$ , что снижает абсорбционную емкость раствора. ДЭА — также один из простых вторичных аминов, который образуется из МДЭА и непосредственно реагирует с  $\text{CO}_2$ , что снижает абсорбционную емкость раствора [1].

Существует также путь окислительной дегградации МДЭА, приводящий к образованию аминокислот, в том числе и бицина.

Бицин — это аминокислота, которая появляется в результате дегградации амина в присутствии  $\text{O}_2$  и/или  $\text{SO}_2$ . Наблюдается дегградация для ДЭА, триэтанолamina (ТЭА) и МДЭА и аминных растворов содержащих один из этих компонентов. Бицин формируется в системах при воздействии  $\text{O}_2$  на базовый амин МДЭА.

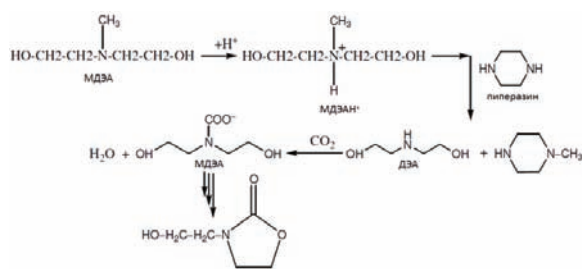


Рисунок 1. Дegrадация пиперазина и МДЭА в присутствии углекислого газа

Опыт работы указывает на медленное, но непрерывное образование бицина в аминных системах даже при низких уровнях  $O_2$  и/или  $SO_2$ , присутствующих в очищаемом газе.

Возможны два пути деградации аминов: 1 реакция диспропорционирования двух молей ДЭА в один моль ТЭА и один моль МЭА, с последующим окислением ТЭА до бицина или 2. реакция диспропорционирования МДЭА до ТЭА и других смешанных аминов с последующим окислением ТЭА до бицина.

Независимо от механизма формирования, образование бицина, можно описать следующим образом: в присутствии окислителей  $O_2$ ,  $SO_2$  при нагревании с течением времени из алканоламина образуются бицин, другие аминокислоты, формиаты, ацетаты, ДЭА, ТЭА.

Ускоренное формирование бицина было отмечено при увеличении содержания  $O_2$  и/или  $SO_2$  и дополнительного ввода абсорбента. Образование количества бицина, которое вызывает коррозию оборудования, занимает несколько недель [2,3].

Коррозия в алканоламиновых газоочистительных колоннах приводит к незапланированным простоям, производственным потерям, снижению срока службы оборудования. Коррозию невозможно устранить, но можно контролировать и минимизировать.

По мнению авторов [4] основными типами коррозии, встречающимися на аминных установках, являются: общая, гальваническая, межкристаллитная, эрозивная, коррозионная и водородная растрескивание.

Иницирование коррозии в аминных системах начинается с сероводородной атаки на углеродистую сталь, в результате которой образуется FeS. В чистых аминных растворах защитный слой из FeS на поверхности углеродистой стали предохраняет ее от дальнейшей коррозии. Наличие бицина приводит к разрушению защитного слоя или слой не образуется вообще. Бицин является сильным хелатным агентом, поддерживает железо в растворенном состоянии и ослабляет стабильность FeS слоя.

Бицин в аминном растворе без сероводорода не вызывает коррозию углеродистой стали (рисунок 2) [5].

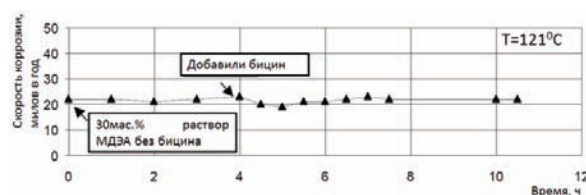
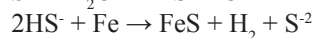
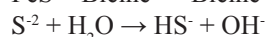
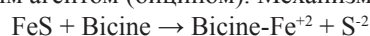


Рисунок 2. Зависимость скорости коррозии образца углеродистой стали от времени пребывания в растворе МДЭА в присутствии бицина без сероводорода

Бицин препятствует формированию защитного слоя FeS. Коррозионный механизм включает удаление защитного слоя FeS растворением Fe+2 хелатным агентом (бицином). Механизм следующий:



Сероводород в присутствии бицина является коррозионноактивным агентом. На рисунке 3 приведены данные о зависимости скорости коррозии углеродистой стали от времени пребывания в 30 мас. % растворе МДЭА с добавкой 2 мас. % бицина. Различия данных на рисунках 2 и 3 показывают роль бицина как хелатного, а не коррозионноактивного агента.

Хелатные агенты, такие как цианид и тиоцианат растворяют пленку FeS. Воздействие цианида или аммиака особенно катастрофично. Защитный слой FeS удаляется свободным цианидом по реакции:



Ферроцианид аммония настолько растворим в воде, что защитный слой FeS полностью удаляется [6].

Таким образом уменьшить коррозию оборудования можно путем удаления ТСС, которые способствуют коррозии.

Существует несколько способов регенерации аминных растворов, имеющих как недостатки, так и преимущества.

Вакуумная дистилляция влечет потери амина до 20-30 мас. %, не удаляет бицин и непригодна для регенерации МДЭА.

Электродиализ — энергоемкий способ, который неэффективен при удалении суммы загрязнителей (ТСС, мехпримеси, аминокислоты,  $CO_2$ ), не нашел широкого промышленного применения.

Процесс «Газамин» не удаляет ТСС, продукты деградации, бицин, аминокислоты. Необходим дополнительный узел приготовления и подачи ингибитора коррозии.

Наибольший интерес с точки зрения энергетической и технологической эффективности вызывает

способ очистки аминовых растворов с применением ионнообменных смол.

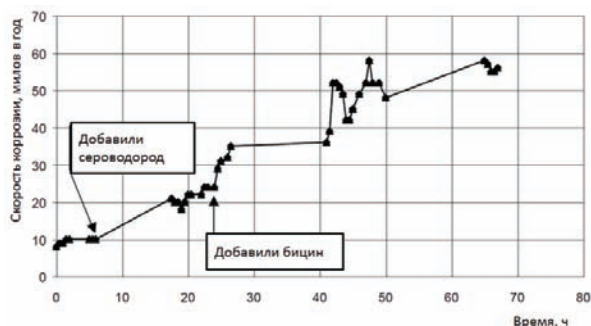


Рисунок 3. Зависимость скорости коррозии образца углеродистой стали от времени пребывания в растворе МДЭА в присутствии бицина и сероводорода

Ионообменные смолы позволяют удалить ТСС (в основном это: формиаты, ацетаты, карбонаты, сульфаты, бицины, хлориды, оксалаты, фосфаты, тиосульфаты, тиоцианаты). Известно, что хлориды способствуют щелевой, язвенной коррозии, также образуют с амином термически прочные соединения, которые не разрушаются при регенерации. Тиосульфаты способствуют разложению амина, а тиоцианаты, цианаты, бицины хелатируют железо с поверхности. Сульфаты, фосфаты, формиаты являются балластом для аминовых растворов, т.к. связывают амин или не реагируют с кислыми газами в процессе абсорбции.

### Объекты и методы исследований

Объектом исследований являлся процесс очистки раствора МДЭА от ТСС на ионнообменной смоле.

В экспериментах использовали сырье — растворы МДЭА после десорбера с установок гидроочистки ГО-4 и Л-16-1 ОАО «Газпром нефтехим Салават» концентрацией 31 и 33 мас. %, соответственно.

Очистку проводили через колонку для ионнообменной хроматографии, в которую была засыпана ионнообменная смола анионит марки АН-31 российского производства.

Методика эксперимента. Ионнообменную смолу предварительно активировали. Свежий анионит заливали дистиллированной водой и выдерживали 7 ч, после чего воду сливали и заливали 0,1 N раствор КОН. Смесь выдерживали 24 ч. Окрасившийся раствор КОН сливали и промывали анионит дистиллированной водой 3-кратной декантацией. Затем вновь заливали раствор КОН. Процедуру повторяли до тех пор, пока раствор КОН над анионитом не перестал окрашиваться в желтый цвет. После последней обработки щелочью анионит промывали дистиллированной водой до pH = 7.

Сверху в колонку подавали очищаемый раствор МДЭА. В нижней части колонки постоянно контро-

лировали pH среды. При переходе pH от 7 к 8 и выше проводили отбор пробы раствора.

Пробы анализировали на содержание ТСС и ионов хлора по ИОМК 107.01.002-2013 и ИОМК 107.01.001-2013, соответственно. Данные методики были разработаны нами и применяются в настоящее время в ООО «Научно-технический центр СНОС». Кроме того определяли электропроводность растворов до и после очистки.

Суть определения содержания ТСС заключается в ионном обмене между ионообменной смолой (катионитом) КУ-2-8 и раствором алканолamina в результате которого молекулы МДЭА остаются на ионообменной смоле, а анионы переходят в соответствующие кислоты, например:



Выходящий из колонки раствор титруют щелочью и рассчитывают количество мг-эквивалента аниона и количество связанного с ним амина (количество ТСС) [7].

Суть определения содержания хлоридов заключается в титровании ионов хлора раствором азотной кислоты в присутствии индикатора дифенилкарбазона до перехода окраски от желтой (окраска вызвана присутствием бромфенола синего и азотной кислоты) до пурпурной [8].

Косвенным показателем присутствия загрязняющих ионов в растворе алканолamina является его электропроводность [9,10], которая измеряется прибором «Анион-4100».

### Результаты и их обсуждение

Внешний вид проб МДЭА с установок ГО-4 и Л-16-1 до очистки – это жидкости темно-зеленого цвета с видимыми механическими примесями.

Внешний вид проб МДЭА после очистки – это жидкости светло-соломенного цвета с отсутствием видимых механических примесей.

Результаты анализа проб до и после очистки растворов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание ТСС и Cl<sup>-</sup>, электропроводность растворов

| Показатели                            | Проба с уст.ГО-4 |               | Проба с уст.Л-16-1 |               |
|---------------------------------------|------------------|---------------|--------------------|---------------|
|                                       | До очистки       | После очистки | До очистки         | После очистки |
| Содержание ТСС в растворе, % от амина | 3,8              | 0,3           | 7                  | 0,4           |
| Содержание Cl <sup>-</sup> , ppm      | 187              | 7             | 345                | 14            |
| Электропроводность, мкСм/см           | 2470             | 585           | 6510               | 2850          |

После очистки раствора на ионообменной смоле пробы с установки ГО-4 наблюдается снижение содержания ТСС в 12 раз, содержания ионов хлора в 26 раз, электропроводности в 4 раза.

После очистки раствора пробы с установки Л-16-1 на ионообменной смоле происходит снижение содержания ТСС в 17 раз, содержания ионов хлора в 25 раз, электропроводности в 2 раза.

Немаловажным является тот факт, что предотвратить образование ТСС в растворе МДЭА невозможно. Так как H<sub>2</sub>S в регенерированном растворе аминов присутствует в виде анионов HS<sup>-</sup>, S<sub>2</sub><sup>-</sup>, а CO<sub>2</sub> в виде HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Эти анионы требуют присутствия катионов. Каждый моль ТСС блокирует моль амина, препятствует очистке от кислых газов. Всё это снижает эффективность работы системы, приводит к усложнению циркуляции раствора, большому расходу пара в ребойлере, низкому извлечению сероводорода из очищаемого газа и пониженной производительности установки.

Таким образом, на основе лабораторных исследований установлено, что растворы МДЭА, применяемые для очистки углеводородных газов от сернистых соединений, содержат значительное количество примесей, которые ухудшают степень сероочистки и увеличивают коррозионную активность аминовых растворов. Ионообменная очистка растворов позволяет значительно снизить в них содержание нежелательных соединений.

### Выводы

В абсорбционных растворах образуются и накапливаются продукты деградации МДЭА, которые по-разному влияют на технологические показатели процесса очистки газа. Одни снижают абсорбционную способность растворов, другие в дополнение к

этому еще и вызывают вспенивание, третьи приводят к ускорению коррозии оборудования. Сегодня принято решать эти проблемы посредством добавления в раствор антипенных веществ, антикоррозионных добавок, нейтрализаторов или свежего растворителя. Однако, эти добавки изменяют химические свойства раствора амина и тем самым усугубляют положение. Вязкость, поверхностное натяжение, теплопроводность, электропроводность – вот те важные характеристики, которые изменяются в присутствии добавок и загрязняющих примесей. Таким образом, очевидно, что удаление из раствора алканоламина загрязняющих примесей – это необходимое условие для стабильной работы технологических установок.

Определены основные факторы, влияющие на работу установок аминовой сероочистки газов. Анализ показал, что растворы метилдиэтанолamina содержат примеси, которые ухудшают степень сероочистки и увеличивают коррозионную активность аминовых растворов. Высокий уровень термостабильных солей, аминокислот и связанного амина в растворах алканоламинов на установках ОАО «Газпром нефтехим Салават» вызывает перерасход энергоресурсов, коррозию оборудования, вспенивание и унос раствора, образование отложений в теплообменном оборудовании.

Показано, что после очистки рабочих растворов метилдиэтанолamina на ионообменной смоле содержание термостабильных солей, ионов хлора и электропроводность растворов значительно снижается. Проведенные исследования будут использоваться при разработке технологии очистки алканоламиновых растворов от примесей с применением ионнообменных смол для компании ОАО «Газпром нефтехим Салават».

### СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. M. S. Islam, R. Yusoff, B. S. Ali, M. N. Islam and M. H. Chakrabarti Degradation studies of amines and alkanolamines during sour gas treatment process // International Journal of the Physical Sciences. 2011. Vol. 6(25). P. 5877-5890.
2. Critchfield, J.E. and Jenkins, J.L. Evidence of MDEA degradation in tail gas treating plants // Petroleum Technology Quarterly. Spring 1999.P. 87-95.
3. Kohl, Arthur and Nielsen, Richard. Gas Purification. Fifth Edition. 1997.P. 233.
4. M.S. DuPart, T.R. Bacon and D.J. Edwards. Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants // Hydrocarbon Processing. May 1993. P. 89-94.
5. Amineplant corrosion reduced by removal of bicine: Gas Processors Association

Annual Convention, MPR Services, San Antonio, Texas, USA.(March 12, 2003) /Gary L. Lawson[and oth.].

6. Б.Спунер, М.Шейлан. Сульфидыжелеза – воздействие на аминовые установки //Нефтегазовые технологии. 2010. №6. С. 90-97.
7. Better alkanolamine system operations throw chemical analysis:The sulfur recovery symposium, MPR Services, Vail, Colorado, USA. (September 2010) /Arthur L. Gummings and Glen D. Smith. P. 14-18.
8. URL: www.e-OrganicChemicals.com. (датаобращения: 8.09.2013)
9. Патент США US5162084.
10. Патент США US5208164.

### REFERENCES

1. M. S. Islam, R. Yusoff, B. S. Ali, M. N. Islam and M. H. Chakrabarti Degradation studies of amines and alkanolamines during

sour gas treatment process // International Journal of the Physical Sciences. 2011. Vol. 6(25).P. 5877-5890.

2. Critchfield, J.E. and Jenkins, J.L. Evidence of MDEA degradation in tail gas treating plants // Petroleum Technology Quarterly. Spring 1999.P. 87-95.
3. Kohl, Arthur and Nielsen, Richard. Gas Purification.Fifth Edition. 1997.P. 233.
4. M.S. DuPart, T.R. Bacon and D.J. Edwards. Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants // Hydrocarbon Processing. May 1993. P. 89-94.
5. Amineplant corrosion reduced by removal of bicine: Gas Processors Association Annual Convention, MPR Services, San Antonio, Texas, USA.(March 12, 2003) /Gary L. Lawson[and oth.].
- 6.Spuner, M. Sheilan. Sul'fidyzheleza — vozdeistvie na aminovye ustanovki //



Neftegazovye tehnologii. 2010. № 6. S. 90-97. [in russian].

7. Better alkanolamine system operations through chemical analysis: The sulfur recovery symposium, MPR Services, Vail, Colorado, USA. (September 2010) / Arthur L. Gummings and Glen D. Smith. P. 14-18.

8. URL: [www.e-OrganicChemicals.com](http://www.e-OrganicChemicals.com) (data obrasheniya: 8.09.2013).

9. Patent SShAUS5162084.

10. Patent SShAUS5208164.

*Петров И.В., ведущий специалист ОАО «Газпромнефтехим Салават», г. Салават, Российская Федерация*

*I.V. Petrov, Leading Specialist, OJSC Gazprom neftekhim Salavat, Salavat city, the Russian Federation*

*Павлов М.Л., д-р хим. наук, проф., руководитель научной части ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават, Российская Федерация*

*M.L. Pavlov, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Scientific Department, LLC Scientific and Technical Center Salavatnefteorgsintez, Salavat city, the Russian Federation*

*Спащенко А.Ю., канд. техн. наук, начальник лаборатории нефтепродуктов ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават, Российская Федерация*

*A.Yu. Spaschenko, Candidate of Technical Sciences, Head of Oil Product Laboratory, LLC Scientific and Technical Center Salavatnefteorgsintez, Salavat city, the Russian Federation*

*Гуськов Б.О., специалист ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават, Российская Федерация*

*B.O. Guskov, Specialist, LLC Scientific and Technical Center Salavatnefteorgsintez, Salavat city, the Russian Federation*

*e-mail: baulinoa@mail.ru*