

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК, ПРОМЫШЛЕННЫХ АЛКАНОЛАМИНОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ АМИНОВОЙ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Л. Н. Орипова

Ассистент Каршинского инженерно-экономического института

АННОТАЦИЯ

Во всех газоперерабатывающих заводах Республики природный газ очищается от кислых компонентов с помощью алканоламинов, импортируемые за валюты из-за рубежа. При эксплуатации этих дорогостоящих алканоламинов, наблюдаются некоторые проблемы, связанные со снижением качества и потерями их. Выходя из вышеизложенных проблем, в статье исследованы физико-химические свойства промышленных алканоламинов, а также, с помощью методом газо-жидкостной хроматографии идентифицирован индивидуальный состав отработанного ДЭА в процессе очистки природного газа.

Ключевые слова: моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, метилдиэтаноламин, водородсульфид, окис углерода, дегидратация, вспенивание, критические размеры, газо-жидкостная хроматография.

ABSTRACT

In all gas processing plants of the Republic, natural gas is cleared of acidic components with the help of alkanolamines, importing for currency from abroad. In the operation of these expensive alkanolamines, there are some problems associated with reduced quality and losses. Proceeding from the above problems, the physico-chemical properties of industrial alkanolamines are determined in the article, and the individual composition of spent DEA in the process of natural gas purification was identified using gas-liquid chromatography.

Keywords: monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, methyldiethanolamine, hydrogen sulfide, carbon oxides, dehydration, foaming, critical dimensions, gas-liquid chromatography.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительное количество добываемого газа (природного и попутного нефтяного) содержит кислые компоненты – сероводород и диоксид углерода. Содержание этих веществ в газах разных месторождений изменяется в широких пределах – от долей до десятков процентов. Сероводород является ядовитым веществом, его максимальное количество в газе, подаваемом в магистральные трубопроводы, регламентируется. Сероводород, также как и диоксид углерода, в присутствии воды образует кислоту, которая вызывает химическую и электрохимическую коррозию металлов. При определенных условиях сероводород является причиной сульфидного растрескивания металлов. Присутствие значительного количества диоксида углерода в газе снижает его теплоту сгорания, которая также регламентируется.

Эти причины привели к разработке и промышленной реализации множества способов очистки углеводородных газов от кислых компонентов.

Анализ мировой практики, накопленной в области очистки природных газов, показывает, что основными процессами для обработки больших потоков газа являются абсорбционные процессы с использованием химических и физических абсорбентов и их комбинации [1].

Использование химических растворителей основано на химической реакции между хемосорбентом и кислыми компонентами.

ЛИТЕРАТУРА И МЕТОДОЛОГИЯ

Алкоаноламины – это бесцветные, вязкие, гигроскопичные жидкости, смешивающиеся с водой и низкомолекулярными спиртами во всех соотношениях; они почти нерастворимы в неполярных растворителях. Наиболее известными этаноламинами, используемыми в процессах очистки газа от H_2S и CO_2 являются: моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), дигликольамин (ДГА), диизопропаноламин (ДИПА), метилдиэтаноламин (МДЭА) [1].

Наибольшее практическое применение получили моно- и диэтаноламин. Использование ДЭА особенно целесообразно в тех случаях, когда в исходном газе наряду с H_2S и CO_2 содержатся COS и CS_2 , которые вступают в необратимую реакцию с МЭА, вызывая его значительные потери. Для селективного извлечения H_2S в присутствии CO_2 используют третичный амин – метилдиэтаноламин.

До настоящего времени в промышленности на установках по очистке кислых газов, в качестве абсорбента, в основном, применяются моноэтаноламин (МЭА), а также диэтаноламин (ДЭА). Анализ мировой практики показывает, что наблюдается тенденция по замене МЭА на более эффективный абсорбент – метилдиэтаноламин (МДЭА) [2].

МДЭА (третичный амин) по сравнению с МЭА (первичный амин) имеет меньшую коррозионную активность, что позволяет применять более концентрированные растворы МДЭА (30-50% масс.) по сравнению с МЭА (12-18%). Исследования, проведенные в условиях, близких к промышленным, подтвердили низкую коррозионную активность растворов МДЭА.

При эксплуатации алканоломинов часто наблюдаются проблемы, связанные с их вспениванием. Такие проблемы наблюдались на всех газоперерабатывающих заводах Республики, где собрано несколько тысячи тонн использованных и пришедших в негодность алканоломинов. Надо учитывать, что эти алканоломины не производятся в Республике. По информации АО «Узбекнефтегаз» для очистки природного газа в 2018 году импортировано 312 тонн ДЭА и 3522 тонн МДЭА стоимостью соответственно 1780 и 1950 долларов США за тонну.

Таблица 1

Свойства алканоломинов, применяемых для очистки газов от H₂S и CO₂

Название аминов	Молекулярная масса	Эмпирическая формула	Молекулы	Показатели свойств											
				Размеры молекул по моделям Стюарта-Бриггса, нм			Т кипения при 0,1 Па, °С	Т замерзания, °С	Плотность при температуре t=20°C, г/см ³	Вязкость, Па·с	Давление пара при 40°C, кПа	Показатель преломления, n _D ²⁰	Растворимость, г в 100 г гептана (25°C)	Т. всп., °С	Т замерзания раствора, °С
				d (критический диаметр)	l (длина)	h (высота)									
МЭА	61	Моноэтаноламин HOCH ₂ CH ₂ NH ₂		0,49	0,71	0,36	172	10,5	1,015	24,1·10 ⁻³ (20)*	7,4	1,4541	0,6	93	-17 (15%)
ДЭА	105	Диэтаноламин (HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂		0,48	0,83	0,37	268	27,5	1,096	38·10 ⁻² (30)	7,4	1,4776	0,1	148,9	-16 (30%)
ТЭА	149	Триэтаноламин (HOCH ₂ CH ₂) ₃ N		0,79	0,80	0,39	360	21,2	1,124	10,13·10 ⁻⁴ (20)	-	1,4852	0,2	179	-13 (30%)
МДЭА	119	Метилдиэтаноламин CH ₃ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂		0,48	0,70	0,41	250	-21	1,018	10,1·10 ⁻² (20)	7,4	1,4668	0,15	-	-

*В скобках приведена температура в °С.

В табл. 1 приведены свойства некоторых алканоломинов, определенных согласно общепринятым

Государственными стандартами. Приводятся также рассчитанные нами размеры этих молекул по моделям Бриглеба-Стюарта.

Алколамины применяют, как правило, в виде водных растворов. Концентрация амина в растворе может изменяться в широких пределах, ее выбирают на основании опыта работы и по соображениям коррозии оборудования (табл. 2 и 3).

Таблица 2

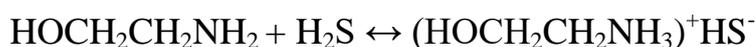
Свойства растворов этаноламинов

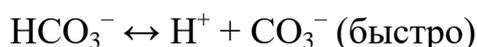
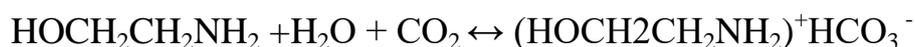
T, °C	15% МЭА	20% МЭА	33% ДЭА	50 % МДЭА	50 % Ucarsol AP 802
Поверхностное натяжение, Н/м					
45	0,066	0,065	0,059	0,043	0,045
60	0,0635	0,0625	0,0575	0,0395	0,0429
75	0,061	0,06	0,0545	0,037	0,041
100	0,0575	0,0565	0,0505	0,03	0,0375
130	0,053	0,052	0,049	0,024	0,0335
Вязкость, Па·с					
45	0,00085	0,0009	0,0018	0,00426	0,0042
60	0,00059	0,00064	0,0013	0,00273	0,0027
75	0,00044	0,00049	0,00097	0,00193	0,0019
100	0,00029	0,00034	0,00057	0,00124	0,0011
130	0,00019	0,00023	0,00031	0,000826	0,00071
Коэффициент вспенивания					
	0,9		0,8	0,7	-

Взаимодействие аминов с сероводородом определяется их основностью. Константы их диссоциации приведены ниже.

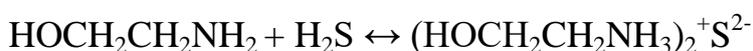
Соединение	МЭА	ДЭА	ТЭА
Константа диссоциации при 20°C	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$

По этой же причине амины могут вступать во взаимодействие с диоксидом углерода, образуя карбонаты. При поглощении кислых газов протекают следующие реакции [2]:





Возможно образование и дизамещенных сульфидов:



При низких температурах (10-40°C) и давлении до 1,0 МПа равновесие реакции смещено в сторону образования сульфидов и гидросульфидов.

Таблица 3

Свойства водных растворов аминов

Раствор амина	Концентрация		Т кипения при 180 кПа, °С	Т замерзания, °С	Вязкость при 0°C, 10 ³ Па·с	Давление пара при 40°C, кПа
	кмоль/м ³	%				
МЭА	2,5	15	118	-5	1,0	7,4
ДГА	6	63	124	-50	6,5	4,0
ДЭА	2	21	118	-5	1,3	7,4
ДИПА	2	27	118	-5	1,06	7,4
МДЭА	2	24	118	-6	1,06	7,4
ТЭА	2	30	118	-	-	-

При температурах 100-190°C они разрушаются, что приводит к выделению кислых газов и регенерации амина. В табл. 4 приведены значения теплот десорбции H₂S и CO₂ из водных растворов некоторых аминов.

Таблица 4

Теплота десорбции (кДж/кг) сероводорода и диоксида углерода

Компонент	Абсорбент			
	МЭА	ДЭА	ДИПА	МДЭА
H ₂ S	1,905	1,190	1,140	1,050
CO ₂	1,920	1,510	2,18	1,42

В качестве объекта исследования нами использован отработанный алканоламин ДЭА Учкырского газоперерабатывающего завода. Определены плотность, показатели преломления n_D^{20} для 3-х образцов (исходный 30 % ный водной раствор, отработанный, регенерированный заводской) [3,4]:

Образцы	n_D^{20}	d_4^{20} Г/см ³
исходный 30 % ный водной раствор	1,4595	1,1062
отработанный	1,3690	1,0611
регенерированный	1,3630	1,0290

Качественная и количественная идентификация исходного, отработанного и регенерированного диэтанолamina производилась методом газожидкостной хроматографии при следующих рабочих режимах: в работе использовался хроматограф «Chrom – 5» производства Чехии с пламенно – ионизационным детектором в изотермическом режиме и с программированием температуры. Колонка стеклянная длиной 1,27 м, с диаметром 3 мм. Газ – носитель гелий со скоростью 25 мл/мин. Скорость диаграммной ленты 0,3-1,5 см/мин. Пробы вводились микрошприцем в количестве 1,0 мкл. В качестве полифазного хроматографического сорбента использовалось 5 % OV-1 на Inerton “Super” фр. 0,16-0,20 мм. Температура колонки 180°C, температура испарителя 300°C.

Количественный расчет сделан методом внутренней нормализации площадей пиков (табл. 5, рисунок).

Таблица 5

Качественный и количественный состав исходного, отработанного и регенерированного диэтанолamina

Компоненты	% масс.		
	в исходном (30%-й водной раствор)	в отработанном	в регенерированном
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	99,49	88,70	94,05
$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{S}$	0	10,67	5,40
примеси	0,51	0,63	0,55

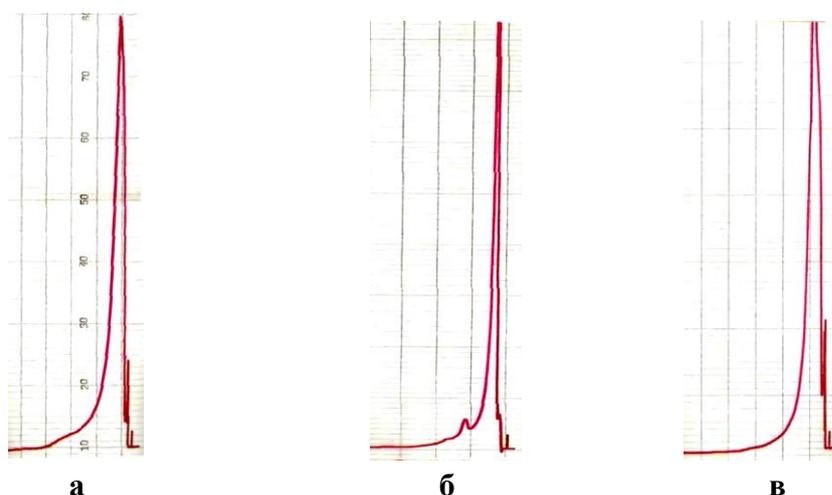


Рисунок. Хроматограмма исходного (а), отработанного (б), регенерированного ДЭА

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием различных физико-химических методов исследованы основные свойства промышленных алканоламинов и водных растворов их (табл. 2,3,4). А также, впервые нами рассчитаны критические размеры алканоламинов по моделям Бриглеба-Стюарта (табл. 1), так как эти полученные данные по размерам молекул алканоламинов будут использоваться при выборах адсорбентов для адсорбционной очистке алканоламинов.

Качественная и количественная идентификация исходного, отработанного и регенерированного ДЭА определялась методом ГЖХ. Как видно из приведенных данных (табл. 5) в составе отработанном растворе диэтанолamina при очистки природного газа от кислых компонентов количества дизамещенного сульфида $((\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{S})$ составляет 10,67 % масс., а в

регенерированном растворе составляет 5,40 % масс. Из этих данных следует, что регенерация ДЭА не проведена полностью и поэтому он не может быть использован повторно для очистки природного газа от кислых компонентов.

REFERENCES

1. Мурин В.И. и др. Технология переработки природного газа и конденсата. Справочник: В 2 ч. - М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2002. - Ч. 1. - 517 с.
2. Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А. Технология обработки газа и конденсата. - М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 1999. - 596 с.
3. Хайитов Р.Р. Создание и использование с целью импортзамещения новых углеродных адсорбентов в нефтехимии // Материалы Региональной научно-практической конференции молодых ученых и студентов города Ташкента и Ташкентской области под девизом «XXI век – век интеллектуального поколения». – Ташкент, 2014. – С. 213-216.
4. Khayitov R.R., Narmetova G.R. Production of activated coal from the pits of apricots and peach for the adsorption purification of the waste diethanolamine // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences «East West» Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH. – Vienna, 2016. – № 7-8. – P. 67-70