



UDK: 622.074

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННЫХ АБСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ АМИНОВ И ЭФИРОВ ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ ТОПЛИВ.**Дустов Азиз Юсупович**

доцент, Экономико-педагогический университет

Каршиев Абдихошим

доцент, Экономико-педагогический университет

Tabiiy gazlarni nordon aralashmalardan aminli tozalash jarayoni tahlili olib borilgan hamda sodir bo'ladigan muammolar va ularni yechish yo'llari ko'rib chiqilgan. Maqolada aminli eritmasining yangi kompozatsion tarkibini ishlab chiqilgan va ajratiladigan nordon gazlar, aminli eritmalarini ifloslanish muammolari, ularni regeneratsiyasidagi yuqori energiya sarflanmalari tahlil qilingan.

Kalit so'zlar: etanolaminlar, yuqori to'yinganlik, korroziya, korroziya muammosi, modifikatsiyalangan aralashma, MEA, DEA, MDEA

Проведен анализ процесса аминной очистки природных газов от кислых смесей, рассмотрены возникающие проблемы и пути их решения. В статье анализируются разработка нового состава растворов аминов и проблемы выделения кислых газов, загрязнения растворов аминов, высоких энергозатрат при их регенерации.

Ключевые слова: этаноламины, высокая насыщенность, коррозия, проблема коррозии, модифицированная смесь, МЭА, ДЭА, МДЭА.

An analysis of the process of amine purification of natural gases from acidic mixtures was carried out, emerging problems and ways to solve them were considered. The article analyzes the development of a new composition of amine solutions and the problems of the release of acid gases, contamination of amine solutions, and high energy consumption during their regeneration.

Key words: ethanolamines, high saturation, corrosion, corrosion problem, modified mixture, MEA, DEA, MDEA

Введите

Наиболее часто используемые этаноламины в качестве абсорбентов при очистке природных газов от кислых компонентов (H_2S и CO_2 , этиленмеркаптана (RSH), оксида углерода и серы (COS , CS_2): моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и п-метилдиэтаноламин (МДЭА).

При этом МЭА используется только на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) в соответствии с регламентом, когда CO_2 находится в масле в большой концентрации. Ограничением является наличие в газе COS и CO_2 , которые необратимо реагируют с МЭА и вызывают значительные потери раствора. МЭА

действительно может вызвать коррозию при очистке газа от CO_2 .

Очень высокая насыщенность амином и повышенная температура в устройствах приводят к разрушительной скорости распространения ДЭА при газоочистке около 7% в год, то есть такая ситуация приводит к необходимости периодической замены раствора и очистки его от механических частиц путем вакуумной экстракции. В некоторых случаях селективного удаления H_2S в присутствии CO_2 при очистке газа применяют третичные амины (например, при передаче газа в магистральные трубопроводы без глубокой переработки).

По сравнению с МЭА раствор МДЭА обладает низкой коррозионной



активностью, его структура повреждается при термическом воздействии, требует меньше энергии при регенерации, его можно использовать при сильном насыщении кислыми компонентами [1].

Сероводород в газе является наиболее распространенной вредной смесью углеводородного сырья. Из-за высокого уровня коррозионной активности этот состав необходимо очищать или заменять новым, когда концентрация в потоке сырья превышает допустимую величину.

Проблема коррозии оборудования и трубопроводов на практике вызывает экологические проблемы и аварии: соединения серы попадают в топливо в результате нахождения вблизи газа при очистке, а при сгорании образуется смесь, содержащая диоксид серы. Соединения серы также присутствуют в отходящих газах производства.

В настоящее время наиболее широко используемыми и эффективными методами очистки сернистых газов являются процессы абсорбционной очистки с использованием алканаминов. Одной из основных причин наиболее распространенного использования методов абсорбции является сохранение эффективности абсорбента в любой исходной смеси сырья. Кроме того, при использовании в процессах раствора алканаминов обеспечивается высокая степень очистки кислых компонентов независимо от парциального давления, низкий уровень абсорбции углеводородного сырья, т.е. высокое качество очищенного потока, получаемого при регенерации абсорбента и серы продукта гарантировано [1, 2, 3]. В нашей республике процессы очистки природного газа от сернистых компонентов и оксидов углерода осуществляются на Шуртанском нефтегазодобывающем управлении, Мубарекском газоперерабатывающем заводе и Шуртанском газохимическом комплексе. Анализируя состав

добываемого газа, количество сероводорода в газе составляет около 1,2-1,8%. Газ, переработанный на Шуртанском нефтегазодобывающем управлении, напрямую поступает на Шуртанский газохимический комплекс для первичной очистки, а оттуда направляется на переработку на предприятие Узбекистан "GTL" для производства уникальной продукции. Поэтому требуется очистка кислых компонентов природного газа на нормативном уровне, поскольку при невыполнении этих требований оборудование технологических процессов предприятия будет подвергаться коррозии и наноситься серьезный ущерб окружающей среде.

При очистке углеводородных газов от H_2S и CO_2 была принята модифицированная смесь МДЭА, одновременно активированная различными добавками. В качестве добавки к МДЭА (монодиэтаноламину) используется диэтаноламин, предлагаемый ВНИИГаз. В то же время МДЭА производится в Дзержинском в России на ИЧБ «Синтез». В результате был получен неселективный абсорбент, состоящий из смеси МДЭА+ДЭА, с общей концентрацией аминов до 50% по массе. Добавление ДЭА к раствору МДЭА можно использовать для контроля скорости удаления CO_2 наряду с практически полным удалением H_2S в различных соотношениях.

Использование смешанного раствора абсорбента (МДЭА+ДЭА) вместо ДЭА дает возможность повысить эффективность процесса сероочистки газа за счет снижения эксплуатационных затрат [1, 4, 5].

Использование 50-70% поглотителей в смеси будет иметь очень низкую коррозионную активность. Раствор третичного амина (МДЭА) обладает высокой поглощающей способностью благодаря кислым компонентам CO_2 и H_2S . Из-за квазифизического описания абсорбции на регенерацию абсорбента требуются очень большие



энергетические затраты. В раствор подмешивается небольшое количество активатора, то есть это приводит к резкому увеличению кинетического поглощения CO_2 .

Метод и процессы исследования
Шуртанское нефтегазодобывающее управление предназначено для переработки малосернистых природных газов (содержание сероводорода 0,08%), что соответствует требованиям получения товарного газа УзГосСт 948 и СУГ (газ сжиженный углеводородный), стабильного конденсата и элементного сера. В настоящее время содержание сероводорода в природном газовом сырье составляет 0,12-0,14%. Процесс удаления кислых газов осуществляется адсорбционным методом на основе цеолитов. В нормальных режимах работы установки цеолитно-адсорбционной очистки он образует газы-регенерации природного газа, насыщенного сернистыми компонентами газа (H_2S и CO_2), которые направляются на установку аминной сероочистки АСОУ-1,2. Установка АСОУ-1,2 предназначена для очистки регенерационного газа от кислых компонентов (H_2S и CO_2) с помощью поглотителя диэтаноламина (ДЭА). Продукция АСОУ-2 очищается от кислых компонентов при регенерации газа, которая направляется на основную газификацию. В качестве абсорбирующего раствора в процессе очистки используется водный раствор 20-25% ДЭА. В процессе регенерационной очистки газа отделяется концентрированный сернистый газ, который направляется на установку извлечения элементарной серы с собственным окислением в условиях переменной сероводородной нагрузки.

На объекте АСОУ-2 (Шуртанское нефтегазодобывающее управление) использование диэтаноламина в качестве аминного абсорбента в процессе регенерации газоочистки характеризуется недостатками: высокий

уровень коррозионной активности, большой расход растворителя, были обнаружены относительно высокие потери растворителей, высокое потребление энергии для процесса регенерации и такие недостатки, как отношение ДЕА к свойствам. Основной целью исследования является процесс очистки газа от кислых компонентов аминными методами очистки, и требуется быстрое решение вопросов, влияющих на эффективность процесса его эксплуатации.

Наличие в системе ускорения пенообразования приводит к потере абсорбента и ухудшению качества товарного газа. Внешними признаками пенообразования является резкое увеличение перепада давления в колонне.

Скорость коррозии зависит от многих переменных. Коррозионная активность используемых аминов снижается в следующем порядке: МЭА, ДЭА, МДЭА.

На скорость коррозии также влияет относительное количество CO_2 и H_2S в высокосернистом газе. CO_2 в кислом газе более агрессивен, чем углекислый газ H_2S . При этом концентрация CO_2 и H_2S в кислом газе не считается абсолютным определяющим параметром, соотношение их концентраций определяет состав кипящего раствора амина. Кроме того, на коррозию влияют физические и химические параметры, а также процесс коррозии зависит от марки стали, из которой изготовлено оборудование.

Сегодня потребители предъявляют ряд требований к физико-химическим свойствам природных товарных газов, транспортируемых по магистральным трубопроводам. Эти требования обязательно отражаются в государственных стандартах или технических условиях.

Результаты и обсуждение

Наши научные исследования направлены на доведение качества отечественного сырого природного газа до уровня требований, предъявляемых к



вышеуказанным товарным газам. Основная цель научных исследований – удаление кислых компонентов газа – сероводорода и оксида углерода (IV), для этого необходимо разработать и

внедрить в практику поглотители нового поколения для процесса абсорбции. Эти требования перечислены в таблице 1.

Таблица-1

Современные требования к физико-химическим свойствам природных товарных газов, передаваемых по магистральным трубопроводам.

№	Физико-химические свойства	Показатели для макроклиматических регионов	
		Средний	Холодный
1	Химический состав, мольная доля, %	Не указано, должно быть определено	
2	Точка росы по воде под давлением 3,92° С, °С, не выше: Зимний период Летний период	-10,0 -10,0	-20 -14,0
3	Точка росы по углеводородам при давлении от 2,5 до 7,5 МПа, °С, не выше: Зимний период Летний период	-2,0 -2,0	-10,0 -5,0
4	Массовая концентрация сероводорода, г/м ³ , невелика.	0,007	
5	Массовая концентрация меркаптановой серы, г/м ³ , незначительна.	0,016	
6	Массовая концентрация общей серы, г/м ³ , невысокая.	0,030	
7	Молярная доля кислорода, %, невелика.	0,020	
8	Молярная доля углекислого газа, %, невелика.	2,5	
9	Массовая концентрация механических частиц, г/м ³ , была невелика.	0,001	
10	Плотность, кг/м ³	Не указано, должно быть определено	

В качестве аминов использовали МЭА и ДЭА, а в качестве простых эфиров – диметилловый и монометилловый эфиры полиэтиленгликоля для получения абсорбирующих композиций для

газоочистки. На первом этапе наших исследований были получены водные растворы аминов и эфиров различной концентрации, состав полученных абсорбирующих композиций представлен в таблице 2.



Таблица -2

Состав абсорбирующих композиций на основе аминов и эфиров для очистки природного газа от кислых компонентов

№	Именование	Содержание, %				
Состав абсорбентных композиций, полученных на основе MEA + PGEDME + PEGMME						
№	Именование	MEA	PGEDME	PEGMME	Voda	
1	МПП-1	20	5	5	70	
2	МПП-2	22	4	4	70	
3	МПП-3	24	3	3	70	
4	МПП-4	30	2	2	66	
5	МПП-5	27	3	-	70	
6	МПП-6	27	-	3	70	
Состав абсорбентных композиций на основе DEA + PGEDME + PEGMME						
№	Именование	DEA	PGEDME	PEGMME	Voda	
7	ДПП-1	20	5	5	70	
8	ДПП-2	22	4	4	70	
9	ДПП-3	24	3	3	70	
10	ДПП-4	30	2	2	66	
11	ДПП-5	27	3	-	70	
12	ДПП-6	27	-	3	70	
Состав абсорбентных композиций, полученных на основе MEA + DEA + PGEDME + PEGMME						
№	Именование	MEA	DEA	PGEDME	PEGMME	Voda
13	МДПП-1	15	5	5	5	70
14	МДПП-2	5	15	5	5	70
15	МДПП-3	20	7	3	-	70
16	МДПП-4	7	20	3	-	70
17	МДПП-5	15	15	3	3	64

Определены основные физические свойства абсорбирующих композиций, предназначенных для отделения полученных газов от кислых компонентов, которые представлены в таблице 3.

Сегодня с помощью композиций из этих алканоаминов и эфиров осуществляют процесс абсорбционной очистки природного газа и получают товарный газ. «Шуртанского нефтегазодобывающего управления». технологический режим устройства АСОУ-1 следующий: $Q_{\text{газ}} = 15 \cdot 10^3$ м³/час; давление газа на входе в абсорбер - 3 МПа; давление газа на

выходе из абсорбера - 2,9 МПа; температура газа на входе в абсорбер - 55°C; температура газа, выходящего из абсорбера, - 64°C; температура регенерированного МДЭА, поступающего в абсорбер, - 60°C; температура верху десорбера 107°C, температура внизу 121°C. В этих условиях были происпитаны и абсорбирующие композиции, полученные в наших научных исследованиях. Результаты, полученные при применении исследований в тарелочные – насадочные абсорбере в диапазоне давлений от 3 до 5 МПа, представлены в таблице 4.



Таблица-3
Основные физические свойства абсорбентных композиций на основе ДЭА + МЭА +
ПГЭДМЭ + ПЭГММЭ

№	Именованние	Плотность, г/см ³	Молярная масса, г/моль	Температура кипения, °С
1	МПП-1	1,0029	46,51	128,5
2	МПП-2	1,0028	43 391	126,88
3	МПП-3	1,0027	40 272	125,26
4	МПП-4	1,00332	38 875	126,36
5	МПП-5	1,00345	36.0435	122,8
6	МПП-6	1,00165	35.1435	122,86
7	ДПП-1	1,0179	55 324	148,9
8	ДПП-2	1,0193	53.0864	149,32
9	ДПП-3	1,0207	50,8488	149,74
10	ДПП-4	1,02582	52 096	156,96
11	ДПП-5	1,0237	47.0424	150,34
12	ДПП-6	1,0219	47.0424	150,4
13	МДПП-1	1,00665	48.7135	133,6
14	МДПП-2	1,01415	53,1205	143,8
15	МДПП-3	1,0087	39,1284	129,94
16	МДПП-4	1,01845	44,8575	143,2
17	МДПП-5	1,01503	49.4655	144,64

Таблица-4
Физико-химические свойства газа, выходящего из установки сероочистки газа АСОУ-1
«Шуртанского нефтегазодобывающего управления»

№	Физико-химические свойства газа	Индикатор
1	Химия природного газа состав, %	C ₁
		92,53
		C ₂
		4,34
		C ₃
		0,92
		n-C ₄
		0,16
		i-S ₄
		0,27
2	Плотность, кг/м ³	n-C ₅
		0,04
		i-S ₅
		0,10
		C ₆₊ выше
		0,07
		CO ₂
		0,67
		H ₂ S
		0,02
3	Молекулярная –масса	N ₂
		0,89
4	Высокая теплота сгорания в нормальных условиях, ккал/м ³	0,7306
5	Низшая теплота сгорания в нормальных условиях, ккал/м ³	17 514
6	Число Воббе, ккал/м ³	9290,7
7		8376,8
8		10756,9



Выводы

Результаты, полученные экспериментов, показали, что физико-химические свойства газа, выходящего из установки сероочистки газа, свидетельствуют о возможности разработки природных товарных газов, соответствующих требованиям, предъявляемым потребителями и государственными стандартами.

Литературы

1. Yuldashev T.R., Adizov B.Z. “Tabiiy gazlarni yangi komponentlar asosida tozalash texnologiyasi”. // Monografiya — “Интеллект” nashriyoti –2023. – 155 bet.
2. Yuldashev T.R. “Current Problems of Amine Treatment of Natural Gases and Ways to Solve Them”. //International Journal of Advanced Research in Science Engineering and Technology – ISSN (Online): 2350—0328 –Of IJARSET, 19971-19973. -Volume 9, Issue 10, October 2022.
3. Юлдашев Т.Р. Научный анализ новых модифицированных сорбентов, используемых в абсорбционных процессах очистки углеводородов от кислых газов. // QarDU Yuldashev T.R – №3 – 2023 – 104-110 betlar.
4. Yuldashev T.R. Aktualniye problemi aminnogo ochistki prirodnix gazov i puti ix ispolzovaniya //Moskva – “Universum” texnichekiye nauki 4 (109) 2023 yil 24-27 стр.
- 5.Yuldashev T.R., Makhmudov M.J., Ametova D.M. Purification of industrial gases from dispersed particles. //Science and Education in Karakalpakstan. №3/1 (26) - 2022. ISSN 2181-9203-79-90 стр.