

СПОСОБЫ ОСВЕТЛЕНИЯ МЕТИЛДИЭТАНОЛАМИНА МЕСТНЫМИ И ИНОСТРАННЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

Ахмедова Дилором Бахтиёровна

магистрант ТХТИ

Эркаев Ақтам Улашевич

д.т.н., профессор ТХТИ

Шарипова Хабиба Тешаевна

к.т.н., доцент ТХТИ

Аннотация: Сейчас заводы и компании в нашей Республике переходят с использования МЭА на использование МДЭА в качестве очистки азотоводородной смеси от CO₂ и сернистых соединений. Поэтому в настоящее время актуальной проблемой является регенерация и осветление метилдиэтанолamina для повторного его использования в химической технологии. Это снизит частую замену раствора МДЭА на новый и тем самым улучшит развитие безотходной технологии, предотвратит загрязнение экологии, а также, сэкономит затраты на получения нового раствора МДЭА.

Ключевые слова: метилдиэтанолamin, моноэтанолamin, очистка, осветление, абсорбция, десорбция, адсорбент, адсорбция

Abstract: Now factories and companies in our Republic are switching from using MEA to using MDEA as a purification of a nitrogen-hydrogen mixture from CO₂ and sulfur compounds. Therefore, at present, an urgent problem is the regeneration and clarification of methyldiethanolamine for its reuse in chemical technology. This will reduce the frequent replacement of the MDEA solution with a new one and thereby improve the development of waste-free technology, prevent environmental pollution, and also save the cost of obtaining a new MDEA solution.

Key words: methyldiethanolamine, monoethanolamine, purification, clarification, absorption, desorption, adsorbent, adsorption, CO₂, clarification, lightning.

В настоящее время рассматриваются проблемы нахождения путей использования отработанного моноэтанолamina после очистки азота от оксида углерода при производстве аммиака. Этот отход на АО «Максам-Чирчик» и АО «Фергана Азот» сжигался с образованием оксидов азота, нанося вред атмосфере и экологии. Приводятся химические реакции регенерации моноэтанолamina (МЭА). Предлагается способ адсорбционной очистки отработанного МЭА



бентонитовой глиной. На основе очищенного МЭА синтезировано поверхностно активное вещество.

В крупнотоннажном производстве аммиака азот, необходимый для азотноводородной смеси, получают физическим разделением воздуха, а водород - конверсией метана природного газа с последующей конверсией окиси углерода. Процесс конверсии метана с водяным паром протекает также с выделением тепла[5].

Азотноводородную смесь стехиометрического состава получают дозировкой чистого азота в конвертированный газ. Последний подвергают абсорбционной очистке для удаления кислых газов, в частности, углекислого газа (CO₂). Наибольшее распространение в последнее время в качестве абсорбента получили водные растворы смеси моно- и диэтаноломинов 12-35%-ной концентрации. Поглощение CO₂ моноэтаноломином (МЭА), кроме основных реакций взаимодействия МЭА и CO₂, проводят в абсорбере при температуре 40-45° С, образовавшиеся в результате абсорбции карбонаты и бикарбонаты аминов сравнительно легко разлагают в десорбере при температуре немного выше 100° С, а регенерированный моноэтанолламин возвращается в абсорбер на рециркуляцию[5].

В процессе очистки от CO₂ растворами моноэтаноломина (МЭА), кроме основных реакций взаимодействия МЭА и CO₂, протекает ряд побочных процессов, приводящих к образованию нерегенерируемых и коррозионно-активных соединений (муравьиная кислота, формамид, и др.). Накопление этих веществ в рабочем растворе МЭА вызывает коррозию оборудования и приводит к потерям адсорбента. Признаком нарастания коррозионной активности рабочего раствора является изменение его цвета от бесцветного до черного[5].

Установлено, что при повышенных температурах при регенерации МЭА образуется оксазолидон-2

Для уменьшения скорости образования оксазолидона-2 в рабочий раствор МЭА добавляют каустическую соду с целью повышения pH раствора. Образовавшийся оксазолидон-2 реагирует со второй молекулой МЭА с образованием 1-(2-оксиэтил)-имидазолидона-2

1-(2-оксиэтил)-имидазолидон-2 подвергается гидролизу с образованием] М-(2оксиэтил)- этилендиамина (ОЭЭДА) и выделением CO₂[5]

МЭА хорошо обеспечивает необходимое качество очистки и приемлемую удельную производительность установки. Однако данный абсорбент имеет ряд существенных недостатков, а именно:

- высокая коррозионная активность;
- недостаточная термическая стабильность;



- смолообразование;
- наличие интенсивного уноса абсорбента.

При учете того, что раствор МЭА обладает высокой коррозионной активностью и склонностью к побочным реакциям с сероводородом, углекислотой, кислородом воздуха, которые могут произойти в узлах хранения раствора амина, можно сделать вывод, что одной из основных задач является уменьшение коррозионной активности поглотителя. Рядом исследований было показано, что растворы этаноламинов в “чистом” состоянии, то есть не содержащие в своем составе растворенных кислых газов (таких как H_2S и CO_2), не являются коррозионно-агрессивными.

Кроме того, для снижения скоростей побочных реакций можно уменьшать температуру теплоносителя в узле регенерации раствора амина.

В 90-е годы за рубежом наметилась тенденция перевода установок аминовой очистки на менее коррозионно активный метилдиэтанолламин (МДЭА).

Технологическими преимуществами МДЭА являются:

- рабочая концентрация в растворе до 50 мас. %;
- степень насыщения – до 0,9 моль/моль для оборудования из углеродистой стали;
- меньшее давление паров по сравнению с МЭА;
- реакция МДЭА с кислыми компонентами менее экзотермична по сравнению с другими аминами;
- селективность по отношению к сероводороду, что позволяет глубоко очистить исходный поток от H_2S в присутствии значительных количеств CO_2 с малыми капитальными и эксплуатационными затратами.

Таким образом, замена МЭА на МДЭА может обеспечить значительную экономию материальных ресурсов на очистку газа. В ходе проведенных исследований было установлено, что снижение энергетических затрат до 30% может быть обеспечено за счет:

- уменьшения циркуляционного расхода рабочего раствора;
- увеличения степени насыщения рабочего раствора;
- снижения теплоты десорбции МДЭА.

Снижение коррозионной активности МДЭА по сравнению с МЭА позволяет использовать вторичные и третичные амины в более концентрированном виде – до 50% МДЭА. В ходе исследований было показано, что при этом происходит:

- снижение циркуляции раствора, что ведет к уменьшению использования электроэнергии на его перекачку;



- уменьшение потребления тепла, что приведет к экономии расхода энергоресурсов;
- снижение коррозии оборудования и трубопроводов уменьшит затраты на текущий ремонт;
- стабильная работа установки в период установленного межремонтного пробега приведет к улучшению условий труда обслуживающего персонала.

За счет более длительного срока работы абсорбента МДЭА без снижения его характеристик и без подпитки свежим раствором амина в процессе эксплуатации достигается значительная экономия средств на закупку абсорбента. Отсутствие потерь амина также позволяет экономить на его излишней закупке.

Сейчас заводы и компании в нашей Республике переходят на использование МДЭА в качестве очистки азотоводородной смеси от CO_2 и сернистых соединений. Поэтому в настоящее время актуальной проблемой является регенерация и осветление метилдиэтанолamina для повторного его использования в химической технологии. Это снизит частую замену раствора МДЭА на новый и тем самым улучшит развитие безотходной технологии, предотвратит загрязнение экологии, а также, сэкономит затраты на получения нового раствора МДЭА.

В лабораторных условиях нам удалось провести ряд опытов, направленных на осветление раствора метилдиэтанолamina, взятого с АО «Фергана Азот», которые приведены в таблице №1.

Таблица № 1

Очищение/осветление МДЭА

Используется только раствор метилдиэтанолamina

Масса МДЭА, гр.	Выпарка без добавления в МДЭА др. компонентов, %	Результат осветления (визуальный), %
100	50	0
100	65,5	-50
100	80	-90

В процессе данного опыта, после выпарки нашего раствора мы наблюдали, что процесс пошел в обратную сторону и при увеличении времени выпарки цвет раствора темнел также в большую сторону. Не удалось получить желаемый результат.



Ниже в таблице № 2 приведено соотношение используемых растворов метилдиэтанолamina и каолина взятого из Логонского месторождения в Ферганской области.

Таблица № 2

Результаты фильтрации раствора с добавлением каолина из местного сырья

Масса МДЭА, гр.	Масса каолина, добавляемой в МДЭА, гр.	Доля добавленной каолина от общей массы МДЭА, %	Выдержка МДЭА смешанная с фильтрующим в-вом, дн.	Результат осветления (визуальный), %
20	1	5	34	10
20	2	10	75	15
20	4	20	90	30

В процессе данного опыта, после смешивания рабочего раствора с глиной, нужно было смешанный раствор подержать в темном месте и профильтровать. В результате все три пробы осветлились, но в третьей колбе (по таблице самый нижний результат) осветлился больше остальных. Удалось получить желаемый результат.

В таблице № 3 используется раствор метилдиэтанолamina и уголь активированный Российский марки БАУ-А ГОСТ 6217-74

Таблица № 3

Результаты фильтрации раствора с использованием угля Российского производителя

Масса МДЭА, гр.	Масса активированного угля, добавляемого в МДЭА, гр.	Выдержка МДЭА смешанная с фильтрующим в-вом, дн.	Результат осветления (визуальный), %
20	1	10	10
20	2	34	12
20	4	75	13

В процессе данного опыта, после смешивания рабочего раствора с углем, нужно было смешанный раствор подержать в темном месте и профильтровать. В результате все три пробы осветлились, но немного. Каждая из трех проб дала почти одинаковый результат с маленьким отличием в цвете между тремя



пробами, не смотря на количество добавленного угля. Частично удалось получить желаемый результат.

Далее в таблице № 4 используется раствор метилдиэтанолamina смешанный с водой 1:1 и уголь активированный Российский марки БАУ-А ГОСТ 6217-74

Таблица № 4

Результаты фильтрации раствора с добавлением воды и угля Российского производителя

Масса МДЭА, гр.	Масса воды, гр.	Масса активированного угля, добавляемого в р-р МДЭА+H ₂ O, гр.	Время нагрева, мин.	Температура нагрева, °С
20	20	1	20	40
20	20	2	20	50-60
20	20	4	20-30	60-70

В процессе данного опыта, смешав наш раствор МДЭА с водой и определенным количеством угля, раствор был нагрет до 60 °С и держался в течении 20-30 минут не изменяя температуру нагрева. Далее после фильтрации рабочего раствора, мы наблюдали, что раствор потемнел и при каждом повышении температуры нагрева и увеличении времени выпарки цвет раствора темнел все больше. Уголь и фильтрация не помогли осветлить раствор. Не удалось получить желаемый результат.

Список литературы:

1. Безотходная технология переработки кубового остатка моноэтаноламиновой очистки аммиачных производств. К.Л. Тараян, А.А. Рылов //Тез. Докладов межреспубликанской НТК «Интенсификация процессов химической и пищевой технологии», «Процессы-93», часть 2, Ташкент, 1993.С.260.
2. Предв. патент РУз № 3960 от 11.05.1995. Оп. Бюлл. №4 30.12.96. Способ получения отвердителя эпоксидных смол /К.Л.Тараян, Х.С.Назаров, И.М.Хайдаров, В. И. Иванов.
3. Предв. патент РУз № 4524 от 16.05.1996. Оп. Бюлл. №3 30.09.97. Способ получения аминощелочной смеси для очистки нефтепродуктов от сернистых соединений /К.Л. Тараян, А.А. Рылов, В.И.Иванов, И.М.Хайдаров, И.М. Сайдахмедов, У.Т.Шарафутдинов.



4. Сайдахмедов Х.А., А.Т. Дадаходжаев, А.А. Кадыров, А.Д. Мирзаев, Н.А. Кадыров, Р. Абдурашитов Патент РУз. № 322235 от 25.10.89. Способ получения аминного отвердителя эпоксидных смол /К.Л. Тараян, А.А. Рылов, Х.С. Назаров, Г.Г. Горячев, И.Б.Бойко, Т.Н. Искандеров.

5. Предв. патент РУз № 3960 от 07.03.2021. Оп. Бюлл. №4 25.10.2020. Использование отработанного моноэтаноламина аммиачного производства / Кадыров Н.А. Исмаилов Р.И. Кадыров А.А. Тараян К.Л.

6. А.С. СССР № 1704404 от 25.08.89. ДСП. Адсорбция смолистых веществ на узбекских глинах с регенерацией МЭА и возвращение его в процесс МЭА-очистки аммиачных производств/ Х.С. Назаров, Х.А. Сайдахмедов, А.А.

7. Григоров А.Б. Адсорбционная очистка дизельных топлив от серосодержащих соединений / Григоров А.Б., Мордупенко А.А., Шевченко К.В. // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – – №1(119). – С. 47.

