

**ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОЦЕССА
ОЧИСТКИ КОКСОВОГО ГАЗА РАСТВОРОМ
МОНОЭТАНОЛАМИНА (ОБЗОР). Сообщение 2.
Влияние компонентов коксового газа**

© 2012 Банников Л.П., к.т.н.,
Костенко А.В. (УХИН)

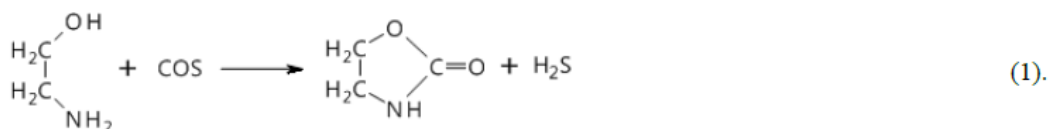
В статье рассмотрено влияние компонентов коксового газа на образование труднорегенерируемых соединений моноэтаноламина.

The effect of coke oven gas components on formation of heat stable salt compounds with monoethanolamine was examined.

Ключевые слова: моноэтаноламин, коксовый газ, серооксид углерода, цианистый водород, диоксид углерода, деградация.

Коксовый газ, направляющийся на сероочистку, содержит в себе углекислый газ, серооксид углерода, аммиак, цианистый водород, сероуглерод, бензольные углеводороды, сероорганические соединения, при поглощении которых абсорбентом протекают реакции, приводящие в конечном итоге к образованию труднорегенерируемых соединений моноэтаноламина.

Серооксид углерода (COS) не является кислым компонентом, но гидролизуется в различной степени в зависимости от химической природы абсорбента и условий абсорбции. Степень улавливания серооксида углерода, таким образом, напрямую зависит от степени его гидролиза. Продуктами гидролиза серооксида углерода являются CO₂ и H₂S. Кроме того, серооксид углерода напрямую взаимодействует с молекулой моноэтаноламина, причем продукт взаимодействия не регенерируется в смолыделителе при добавлении щелочи. Реакция протекает при комнатной температуре с образованием оксазолидона-2:



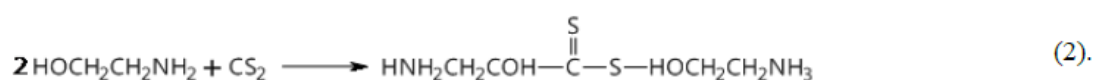
Последний реагирует с молекулой МЭА, в конечном итоге образуя N-(2-оксиэтил)-этилендиамин. Данное вещество является более сильным основанием, чем моноэтаноламин. Поэтому большая часть солей этилендиамина остается нерегенерированной [1].

По такому же механизму, как и гидроксипропантриамин, но с участием серооксида углерода вместо CO_2 образуется гидроксипропантриамин – один из продуктов

деградации МЭА, который не очень хорошо известен из-за того, что образуется без участия CO_2 [2].

Регенерация моноэтаноламина из соединений серооксида углерода составляет до 40 % [3].

Сероуглерод (CS_2) взаимодействует с моноэтаноламином с образованием дитиокарбаматов:



Скорость данной реакции достаточно высока. В дальнейшем образовавшееся вещество гидролизует с образованием сероводорода и соответствующего тиокарбамида. Эти реакции, в свою очередь, приводят к образованию веществ с большей молекулярной массой и к потере моноэтаноламина. Механизм взаимодействия сероуглерода с МЭА до конца не исследован ввиду сложности идентификации образующихся соединений [1].

С повышением содержания CO_2 в очищаемом газе возрастает степень карбонизации раствора, что вызывает уменьшение коэффициента абсорбции сероуглерода. Присутствие в растворе сероводорода не влияет на абсорбцию сероуглерода [3].

Обычный метод термической регенерации обеспечивает выделение МЭА из продуктов взаимодействия с сероуглеродом не более чем на 50 % [3].

Органические сернистые соединения (меркаптаны, дисульфиды, тиофены) в реакцию с МЭА не вступают [1]. Сероводород коксового газа, однако, может окисляться с образованием полисульфидов и серы. Последняя, кроме образования тиосульфатов и роданидов, может вступать в реакцию с

МЭА, образуя соли дитиокарбаминовой кислоты и тиомочевину.

Аммиак чрезвычайно растворим в воде, он легко поглощается в абсорбере раствором МЭА и хорошо отгоняется в регенераторе. В конденсаторе регенератора он вновь поглощается конденсатом и в зависимости от технологии очистки возвращается либо в регенератор, либо в сборник регенерированного раствора.

Процесс конденсации аммиака весьма экзотермичен, что вызывает необходимость дополнительного расхода охлаждающей воды.

Аммиак способствует поглощению кислых газов из конденсата в конденсаторе-холодильнике. Соединяясь с CO_2 , он осаждается на поверхностях конденсатора в виде малорастворимых бикарбонатов аммония, либо в виде карбаматов. Таким образом, аммиак в растворе моноэтаноламина способствует перераспределению CO_2 , т.е. увеличению концентрации последнего в регенерированном абсорбенте и снижению содержания в регенераторном газе. Повышенная степень карбонизации абсорбента ухудшает очистку коксового газа от сероводорода. Аммиак является более слабым основанием, чем МЭА. В регенерированном абсорбенте он связан сероводородом и

углекислотой, следовательно, химическая емкость абсорбента уменьшена. При контакте такого абсорбента с очищаемым газом, кислые газы могут «проскакивать» из-за недостаточной химической емкости поглотителя или по причине повышенного равновесного давления кислых паров над аммиакосодержащим МЭА-раствором [4, 5].

Кроме того, аммиачный конденсат абсорбирует сероводород, делая конденсат коррозионно агрессивным.

Симптомами загрязнения раствора МЭА аммиаком являются: понижение температуры в подогревателе регенераторной колонны, повышение температуры в конденсаторе-холодильнике, повышение концентрации кислых компонентов в регенерированном растворе, рост потерь воды. Для устранения подобных явлений рекомендуют, по мере надобности, повысить расход пара на кипятильник, повысить расход охлаждающей воды на конденсатор-холодильник, установить колонну для отпарки конденсата МЭА от аммиака [5].

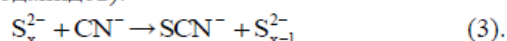
Цианистый водород является неотъемлемым компонентом коксового газа, присутствие которого неоднократно ставило под сомнение саму возможность применения в сероочистке растворов моноэтаноламина [6, 7].

Практика очистки коксового газа растворами МЭА показала регенерируемость цианистого водорода из растворов МЭА. Так, регенераторный газ процесса «Сульфидан» содержит 6-7 % HCN. При содержании цианистого водорода в очищаемом газе 2 г/м³ на заводе в Огисиме (Япония), содержание HCN в насыщенном и регенерированном растворах составляет соответственно 1,33 и 0,3 г/л [8]. Рассчитав массовое отношение сероводород/цианистый водород в регенераторном газе (3,597) и сравнив с данным отношением в очищаемом газе (3,5), можно сделать вывод, что степень передачи HCN в регенераторный газ ниже аналогичной величины для H₂S всего на 2,7 %. HCN в

процессе «Сульфидан» не оказывает влияния на образование нерегенерируемых соединений МЭА. Причина, вероятно, кроется в низком содержании кислорода в очищаемом газе (0,2 %).

Причина обеспокоенности коксохимиков относительно наличия цианистого водорода в очищаемом газе, особенно при закрытии цикла конечного охлаждения, связана со следующими физическими и химическими свойствами HCN:

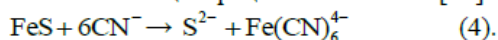
1. Цианистый водород является очень слабой кислотой, гидролизует только в растворах, проявляющих выраженную щелочную реакцию. Подобно аммиаку, он хорошо поглощается водой и легко отгоняется в свободном виде в регенераторе, накапливаясь в конденсате. В зарубежных круговых технологиях сероочистки с регенерацией под вакуумом температура в конденсаторах поддерживается выше температуры конденсации HCN (42-45 °C) – таким образом, организовывается его дальнейшая утилизация совместно с регенераторным газом [8]. При использовании сернокислотного способа утилизации регенераторного газа, температура конденсации поддерживается на более низком уровне. Накопление цианистого водорода в конденсате и в абсорбционном цикле приводит к образованию тиоцианатов (роданидов):



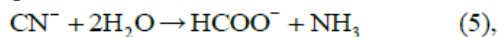
Причиной образования полисульфидов служит кислород коксового газа. Образующиеся тиоцианаты являются солями сильной кислоты, а потому они термически стабильны и при вакуум-разгонке переходят в натриевые соли [9].

2. Цианистый водород проявляет высокую коррозионную активность и разрушает защитную сульфидную пленку на внутренней поверхности оборудования. При этом образуются ферроцианиды, которые могут

осаждаться на поверхности оборудования при достижении концентрации выше 30 г/л [10]:



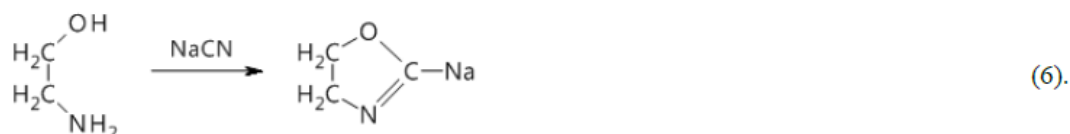
3. В водных растворах наблюдается гидролиз цианидов:



который в обычных условиях протекает медленно, с образованием формиатов и

аммиака. Для поташной вакуум-карбонатной сероочистки содержание формиатов в поглотительном растворе достигает 20-40 г/л. Оценить вклад данной реакции при наличии формиатов в растворе МЭА за счет окислительных процессов затруднительно.

4. Известна способность аминоспиртов образовывать следующие циклические соединения [11]:



Можно предположить образование данных циклических соединений при вакуум-разгонке МЭА.

Бензольные углеводороды поглощаются раствором моноэтаноламина за счет физической сорбции. Наши расчеты степени абсорбции БТК для коксового газа показали: растворимость ароматических углеводородов в 15 %-ном растворе моноэтаноламина значительно выше растворимости остальных компонентов коксового газа. Общая растворимость бензольных углеводородов составляет 4 %. Что касается их вредного воздействия, то в публикациях по данному вопросу отмечается лишь способность бензольных углеводородов отравлять катализаторы Клауса сажеобразованием [12]. Для решения этой проблемы устанавливается испаритель, где растворенные углеводороды отделяются от насыщенного раствора. Данный прием используется при очистке природных газов, необходимость его реализации при очистке коксового газа в специальной

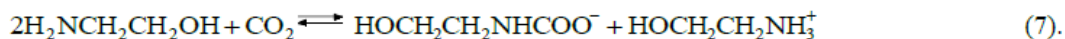
литературе не рассматривается (вероятно, ввиду отсутствия актуальности).

На степень поглощения бензольных углеводородов МЭА могут влиять следующие факторы:

- понижение плотности орошения приводит к снижению абсорбции БТК, (как и кислых компонентов);

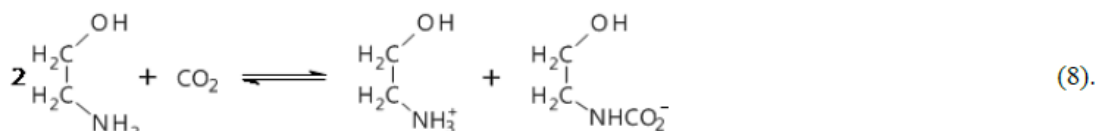
- повышение температуры регенерированного раствора приводит к уменьшению абсорбции БТК, очистка от кислых компонентов ухудшается и должна компенсироваться повышением плотности орошения и/или углублением степени регенерации насыщенного абсорбента (за счет повышения расхода пара).

Диоксид углерода поглощается из коксового газа аминами как по механизму гидратации с образованием бикарбонатов и с десорбцией CO_2 в регенераторный газ (по аналогии с вакуум-карбонатной сероочисткой), так и с образованием карбаматов [4, 13]. Последняя реакция обратима и также регенерирует CO_2 :

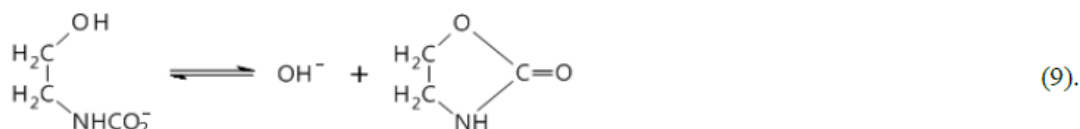


Данная реакция свойственна первичным аминам и не зависит от продолжительности гидратации CO_2 .

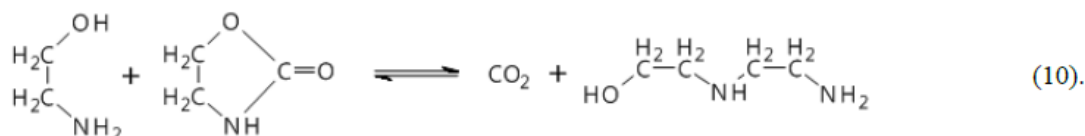
Параллельно протекают процессы образования продуктов конденсации, первоначально образующая карбамат-ион:



Карбамат конденсируется, образуя циклический оксазолидон-2:



Оксазолидон-2 реагирует с молекулой МЭА, образуя гидроксипропан-1,3-диамин (аминоэтилэтаноламин):



В молекуле гидроксипропан-1,3-диамина два атома азота имеют разную основность. Если МЭА имеет константу диссоциации $\text{pK} = 9,5$, то один атом азота более щелочной ($\text{pK} = 10,1$), а второй менее щелочной ($\text{pK} = 7,2$). Это приводит к тому, что более щелочной атом азота не полностью регенерируется при регенерации, а менее щелочной атом азота не обладает достаточной поглощательной способностью в абсорбере. В свою очередь это ухудшает абсорбционные свойства моноэтаноламинового раствора. Гидроксипропан-1,3-диамин проявляет несколько более высокую коррозионную активность, чем МЭА – как за счет неполной регенерации, так и за счет трех донорных атомов, образующих комплексные соединения с железом [14].

Экспериментально установлено, что около 10 % моноэтаноламина превращается в гидроксипропан-1,3-диамин [15].

Выводы

Содержащиеся в коксовом газе вещества, такие как серооксид углерода, аммиак, цианистый водород, сероуглерод, бензольные углеводороды, диоксид углерода вызывают ухудшение качества поглощательного аминного раствора вследствие образования и накопления продуктов деградации и полимеризации абсорбента, а также термически стабильных солей органических и неорганических кислот, которые связывают МЭА, уменьшая его химическую ёмкость. Образуя комплексы с железом, термически стабильные соли увеличивают коррозионную активность раствора.

Основным источником образования термически стабильных солей следует признать кислород очищаемого газа; основным источником образования полимеров – диоксид углерода.

Актуальной остаётся задача установления механизма реакций деградации аминовых поглотителей при очистке коксового газа и идентификация образующихся при этих реакциях соединений, что позволит оптимизировать процесс очистки.

Библиографический список

1. Коуль А.Л. Очистка газа / А.Л. Коуль, Ф.С. Ризенфельд. – М.: Недра, 1968. – 394 с.
2. Kohl A.L. Gas Purification / A.L. Kohl; R.B. Nielsen. – Gulf Professional Publishing, 1997. – 1395 p.
3. Очистка технологических газов [под ред. Т.А. Семенов и И.Л. Лейтеса]. – М.: Химия, 1977. – 488 с.
4. Maddox R.N. Gas and Liquid Sweetening. – Published by John M. Campbell, 1974. – 300 p.
5. Polasek J.C. Influence of Ammonia on Gas Sweetening Units Using Amine Solutions / J.C. Polasek, J.A. Bullin // Presented at AIChE. – 1993. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.bre.com/portals/0/technicalarticles/Influence of Ammonia on Gas Sweetening Units Using Amine Soluti.pdf>
6. Егоров Н.Н. Очистка от серы коксового и других горючих газов / Н.Н. Егоров, М.М. Дмитриева, Д.Д. Зыков. – М.: Металлургиздат, 1950. – 238 с.
7. Литвиненко М.С. Очистка коксового газа от сероводорода. – Х.: Металлургиздат, 1959. – 307 с.
8. Гребенюк А.Ф. Улавливание химических продуктов коксования. Ч. 1. / А.Ф. Гребенюк, В.И. Коробчанский, Г.А. Власов, С.И. Кауфман. – Д.: Восточный издательский дом, 2002. – 228 с.
9. Справочник коксохимика. Т. 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [под общ. ред. д-ра техн. наук Е.Т. Ковалева]. – Харьков: Издательский Дом «ИНЖЭК», 2009. – 450 с.
10. Справочник коксохимика. Т. III. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [под ред. А.К. Шелкова]. – М.: Металлургия, 1966. – 392 с.
11. Общая органическая химия. Т. 3. Азотсодержащие соединения [под ред. Д. Бартока]. – М.: Химия, 1982. – 736 с.
12. Polasek J.C. Effect of Sulfur Recovery Requirements on Optimization of Integrated Sweetening, Sulfur Recovery, and Tailgas Cleanup Units / John C. Polasek, Jerry A. Bullin // Proceedings of the Seventy-Second GPA Annual Convention. – 1993. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.bre.com/portals/0/technicalarticles/Effect of Sulfur Recovery Requirements on Optimization of Integrated Sweetening, Sulfur Recovery, and Tailgas Cleanup Units.pdf>
13. Polderman L.D. Why MEA solution breaks down in gas treating service / L.D. Polderman, C.P. Dillon, A.B. Steele // Oil & Gas Journal. – 1955. – Vol. 54. – No. 2. – P. 180-183.
14. Davis J.D. Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions / J.D. Davis, G.T. Rochelle. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610209000460>.
15. Davis J. Thermal degradation of aqueous amines used for carbon dioxide capture. Ph.D. Dissertation (2009). – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://repositories.lib.utexas.edu/bitstream/handle/2152/6581/davisj76822.pdf>.

Рукопись поступила в редакцию 02.12.2011.