

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Модернизация установки абсорбционного цикла диоксида углерода в
производстве аммиака

Студент

К.С. Тараканов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

Аннотация

Целью выпускной квалификационной работы является оптимизация стадии абсорбции диоксида углерода из конвертированного газа производства аммиака, позволяющая уменьшить содержание CO_2 в конвертированном газе, а также снизить расход МДЭА на его очистку.

В работе рассмотрены свойства алканоламинов, используемых для процесса химической абсорбции, механизм и кинетика процесса, основанного на использовании МДЭА, а также рассмотрена технология МДЭА очистки конвертированного газа от диоксида углерода.

В исследовательской части рассматриваются возможные способы интенсификации процесса, предлагается способ модернизации абсорбера очистки конвертированного газа от кислых компонентов.

Расчетная часть работы включает в себя расчеты материального и теплового балансов процесса, определение высоты и диаметра абсорбера.

Выпускная квалификационная работа состоит из пояснительной записки на 50 страницах, введения, литературного обзора, включает 13 рисунков, 8 таблиц, исследовательскую и расчетную часть, литературный список из 30 ссылок, включая 13 иностранных источников.

Abstract

This graduation work is devoted to modernization of the unit for the absorption cycle of carbon dioxide in the production of ammonia based on public joint-stock company «TolyattiAzot».

The graduation work might be divided into several logically connected parts which are a theoretical overview of the process, including both general information and a description of a particular chemical plant, a research part, which describes the possible options for optimizing the process, as well as the choice of one of them and a calculation part, which contains calculations of the material and thermal balances, calculation of the height and diameter of the absorber.

The method of modernization proposed in this graduation project has a large number of advantages such as reducing the consumption of absorbent for cleaning up to 20%, which is associated with a possible increase in the working degree of saturation of the absorbent, reduction of energy consumption for the cleaning and regeneration process, improving the quality of the cleaned gas due to the increased contact area of the gas phase with the liquid. Overall, the results suggest that this modernization should be taken into account and thoroughly considered by chemical technologists of the public joint-stock company «TolyattiAzot».

The graduation project consists of an explanatory note on 50 pages, an introduction, a literary review, including 13 figures, 8 tables, the list of 30 references including 13 foreign sources.

Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор.....	7
1.1 Алканоламины для процессов химической абсорбции.....	9
1.2 Механизм и кинетика процесса МДЭА очистки.....	12
1.3. Технология МДЭА очистки конвертированного газа от диоксида углерода.....	16
2 Исследовательская часть.....	22
2.1 Возможные способы интенсификации процесса очистки.....	22
2.2 Предлагаемый способ модернизации абсорбера очистки конвертированного газа от кислых компонентов.....	27
3 Расчетная часть.....	31
3.1 Определение количества поглощаемого газа.....	31
3.2 Определение расхода МДЭА на очистку.....	32
3.3 Материальный баланс процесса.....	33
3.4 Тепловой баланс	34
абсорбера.....	
3.5 Определение диаметра абсорбера.....	38
3.6 Определение высоты колонны.....	40
Заключение.....	47
Список используемых источников.....	48

Введение

Аммиак представляет собой бесцветный газ с сильным запахом. Относится к списку одного из важнейших химических соединений. Основное применение аммиака в производстве азотных удобрений (мочевина, нитрат аммония), также из него производят взрывчатые вещества, полимеры, используют как растворитель.

В настоящий момент крупнейшим производителем аммиака в России является ПАО «ТольяттиАзот». Завод вблизи Тольятти в 1979 году начал производить аммиак на агрегате фирмы «Кемико», мощность установки составляла 450 тыс. тонн в год.

На предприятии работает 7 агрегатов аммиака: 4 агрегата фирмы «Кемико», а 3 других АМ-76. В год на заводе получают 3,15 млн. тонн. 10-15% всего полученного аммиака используется в производстве карбамида, а остальная значительная часть отправляется на экспорт.

На внешнем рынке отгрузки аммиака из России занимают лидирующие позиции, составляя долю 16%. Внутренний рынок нуждается в увеличении объемов выпуска аммиака для производства удобрений. Представители отрасли сходятся во мнении, что для сохранения позиций российских производителей минеральных удобрений на внешних рынках должна произойти масштабная модернизация мощностей, для которых необходимы либо финансовые вложения, либо модернизация текущей технологии, позволяющей сократить расходы как экономические, так и энергетические, при этом увеличив производство целевого продукта.

Целью бакалаврской работы является оптимизация стадии абсорбции диоксида углерода из конвертированного газа производства аммиака ПАО«ТольяттиАзот».

В связи с поставленной целью в работе должны быть решены следующие задачи:

- Рассмотреть существующие методы очистки газов от кислых компонентов, таких как диоксид серы и диоксид углерода.
- Проанализировать достоинства и недостатки различных алканоламинов, применяемых в процессе хемосорбции кислых газов.
- Изучить физико-химические закономерности процесса МДЭА очистки конвертированного газа от диоксида углерода в производстве аммиака.
- Привести описание технологической схемы стадии абсорбции конвертированного газа на установке получения аммиака ПАО «ТольяттиАзот».
- Рассмотреть возможные способы модернизации технологии очистки.
- Выбрать способ оптимизации существующей технологии.
- Произвести технологической расчеты модернизированной технологии.

1 Литературный обзор

Удаление кислотных газов - важный процесс в различных отраслях углеводородоперерабатывающей промышленности, прежде всего, в сфере переработки природного газа.

Кислотный газ - термин, применяемый к газовым смесям, содержащим значительное количество сероводорода (H_2S), углекислого газа (CO_2) и других кислых газов [22].

Существует множество процессов, разработанных для удаления кислых газов, и они обычно попадают в одну из пяти следующих категорий категории:

- использование химической абсорбции;
- использование физических методов абсорбции;
- адсорбция;
- мембранные методы разделения;
- криогенное фракционирование [18], [25].

Когда производители обращаются к процессам абсорбции для удаления кислых газов, на их решение влияют несколько факторов, например, выбор в пользу использования химического или физического процесса абсорбции с экономической точки зрения. При выборе следует принимать во внимание требуемую скорость циркуляции растворителя, которая влияет на капитальные и операционные затраты, оказывая сильное влияние на размер оборудования и энергопотребление для регенерации растворителей [29].

В таблице 1 представлено сравнение физических и химических методов абсорбции для процесса очистки газа от кислых компонентов.

Таблица 1 – Сравнение физической и химической абсорбций [26]

Свойство	Химическая абсорбция	Физическая абсорбция
Влияние парциального давления газов	Менее чувствительно	Более чувствительно
Теплота абсорбции	Высокая	Низкая
Степень удаления CO ₂	Высокая	Низкая
Селективность	H ₂ S и CO ₂	CO ₂
Стоимость энергоресурсов	Высокая	Средняя

Химическое поглощение основывается на протекании химических реакций, в связи с чем, можно подобрать растворитель, обеспечивающий эффективную скорость поглощения за счет увеличенной поглощающей способности. Более того, растворитель может поглощать нежелательный компонент и преобразовать его в любое безвредное соединение и даже селективно реагировать на целевые компоненты.

Реакция в жидкой фазе уменьшает парциальное давление растворителя над раствором и, таким образом, увеличивается движущая сила для массообмена и, следовательно, происходит увеличение коэффициента массопереноса. После выбора химического процесса, следует выбрать тип растворителя, как показано в таблице 2.

Таблица 2 – Выбор между аминным и карбонатным процессами [20], [28]

Свойство	Аминовая очистка	Очистка поташным раствором
Стоимость энергоресурсов	Высокая	Средняя
Эффективность	Более эффективно	Менее эффективно
Температура процесса, °C	40-210	90-120
Селективность	H ₂ S и CO ₂	H ₂ S и CO ₂

Наиболее существенной причиной для выбора аминового процесса является то, что процесс горячего раствора поташа не дает высококачественного удаления кислотного газа, так как он эффективен при высоком парциальном давлении CO₂, и для лучших результатов для

дальнейшей обработки выходящего газа используются молекулярные сита. Аминный процесс, с другой стороны, не ограничивается обработкой одного компонента кислотного газа за один раз, также может удалять примеси в соответствии с желаемым количеством.

1.1 Алканоламины для процессов химической абсорбции

Технология использования алканоламинов для удаления сероводорода и углекислого газа из природного газа применяется уже несколько десятилетий. С 60-х и 70-х годов прошлого столетия несколько аминов стали широко использоваться, однако в литературе имеется лишь ограниченная информация о том, какой амин лучше всего подходит для той или иной конкретной службы. Многие аминные агрегаты, которые работают очень неэффективно, могут быть оптимизированы простой заменой аминов.

Алканоламин удаляет диоксид углерода из газового потока посредством экзотермической реакции между CO_2 и функциональной аминовой группой алканоламина. Различные алканоламины по-разному реагируют с кислыми газами, а также при соответствующих характеристиках равновесного поглощения имеют различную чувствительность в отношении стабильности растворителя и коррозионных факторов.

Алканоламины подразделяются на три группы:

- первичные;
- вторичные;
- третичные.

К первичным этаноламинам относится моноэтаноламин (МЭА); вторичным - диэтаноламин (ДЭА) и диизопропиламин (ДИПА); третичным - триэтаноламин (ТЭА) и метилдиэтаноламин (МДЭА).

Общие критерии подбора амина в качестве абсорбента с годами изменились. До 1970-х годов моноэтаноламин (МЭА) был единственным амином, который рассматривался для любого процесса абсорбции кислых

газов. Затем в 1970-х годах произошел переход с МЭА на ДЭА. За последние десять лет неуклонно набирают популярность МДЭА, дикгликольамин (ДГА) и смешанные амины.

По мере того, как различные условия эксплуатации проверяются и доказываются на конкретном амине, они становятся общепринятыми в масштабах всей отрасли. Таким образом, каждый амин имеет в настоящее время "принятый" диапазон условий и параметров процесса. Эти "принятые" условия и параметры приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Типичные условия эксплуатации и данные для аминов [30]

Амин:	МЭА	ДЭА	ДГА	МДЭА
Массовая доля раствора, % масс.	15-20	25-35	50-70	20-50
Загрузка по кислому газу, моль/моль	0,3-0,35	0,3-0,35	0,3-0,35	Не ограничено
Возможность избирательного поглощения H ₂ S	нет	При определенных условиях	нет	При определенных условиях

МЭА обычно используется в виде 10-20 %-го водного раствора. Из-за проблем с коррозией, загрузка кислотным газом обычно ограничивается 0,3-0,35 молью кислотного газа на моль амина при использовании оборудования из углеродистой стали.

Хотя МЭА сам по себе не считается особенно коррозионным, продукты его распада крайне агрессивны. МЭА реагирует с окислителями, такими как COS, CS₂, SO₂, SO₃, и кислородом с образованием растворимых продуктов, которые должны быть удалены из циркуляционной системы во избежание серьезных коррозионных проблем. Дезактивация МЭА также снижает эффективную концентрацию амина, но, к счастью, регенератор может восстановить большую часть дезактивированного амина [30].

ДЭА чаще всего используется в процессе абсорбции в виде 25-35 %-го водного раствора. Общая загрузка кислотным газом для ДЭА также

ограничивается следующим от 0,3 до 0,35 моль/моль при осуществлении процесса в оборудовании из углеродистой стали. При использовании оборудования из нержавеющей стали данное соотношение может быть увеличено (~1 моль/моль).

Продукты распада ДЭА гораздо менее коррозионны, чем продукты распада МЭА. Побочные продукты процесса могут необратимо реагировать с ДЭА. При этом ДЭА не подлежит восстановлению в большинстве случаев, потому что при атмосферном давлении он разлагается при температуре ниже точки кипения. Так как ДЭА является вторичным алканоломином, он характеризуется сниженным сродством к H_2S и CO_2 и не подходит для разделения газовых потоков низкого давления.

ДГА обычно используется в виде водного раствора от 50 до 70% по весу. Как и в случае с МЭА, проблемы с коррозией при использовании ДГА определяют загрузку смеси не выше 0,35 моль/моль. ДГА преимущественно реагирует с CO_2 . ДГА имеет некоторые определенные преимущества по сравнению с другими аминами в том, что более высокая концентрация ДГА в растворе приводит к снижению скорости циркуляции. Кроме того, ДГА способен поглощать COS , а также метил- и этилмеркаптаны. Одним из основных недостатков ДГА является высокая теплота реакции как с CO_2 , так и с H_2S .

МДЭА обычно используется в виде 20-50%-го водного раствора. Растворы с меньшим содержанием амина обычно используются в условиях низкого давления в высокоселективных процессах (очистка хвостовых газов SCOT). Благодаря значительному сокращению проблем с коррозией, нагрузка кислотным газом составляет до 0,7-0,8 моль/моль практически даже при использовании оборудования из углеродистой стали.

Более высокие нагрузки могут быть возможны с некоторыми проблемами. Взаимодействие МДЭА с кислородом образует коррозионные кислоты, которые в случае не удаления их из системы могут привести к накоплению в системе сульфида железа. МДЭА имеет несколько

отличительных преимуществ перед первичными и вторичными аминами: более низкое давление пара, более низкие температуры реакции, более высокая устойчивость к разложению, меньшее количество проблем с коррозией и селективность к H_2S в присутствии CO_2 .

В связи с тем, что температура реакции ниже, МДЭА может быть использована для объемного удаления CO_2 при повышенных давлениях.

В настоящее время подавляющее преимущество, которым обладает МДЭА по сравнению с другими аминами, заключается в том, что он также хорошо удаляет H_2S в присутствии CO_2 .

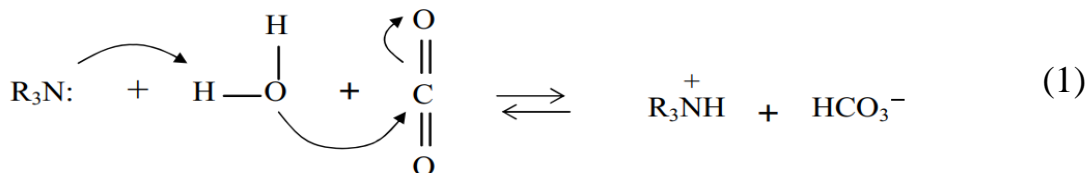
МДЭА не содержит атом водорода, прикрепленный к азоту, и не может вступать в непосредственную реакцию с CO_2 с образованием карбамата. Реакция с CO_2 происходит только после того, как CO_2 растворяется в воде и образует бикарбонатный ион, который затем подвергается кислотно-основной реакции с амином.

Смеси на основе МДЭА обычно используются для максимального улавливания CO_2 в тех случаях, когда раствора одного МДЭА недостаточно и диоксид углерода удаляется не полностью. Аминовые смеси особенно эффективны для применения при низком давлении. При более высоких давлениях аминные смеси, как представляется, имеют мало или вообще, не имеют преимуществ перед МДЭА. Смешанные амины также полезны в случаях, когда содержание CO_2 в газовой смеси увеличивается с течением времени. Эксплуатационные проблемы, связанные со смешанными аминами, заключаются в определении и поддержании концентрации смеси аминов [30].

1.2 Механизм и кинетика процесса МДЭА очистки

Третичные алканол амины отличаются от первичных и вторичных их реакцией с CO_2 . МДЭА не реагирует непосредственно с диоксидом углерода, но выполняет роль катализатора процесса гидратации оксида. Этот каталитический эффект основан на образовании водородной связи между

амином и водой, которая ослабляет связь между гидроксильной группой (ОН) и водородом в молекуле воды, а также повышает нуклеофильную реактивность воды по отношению к углекислоте. Данный механизм можно описать следующим образом:



Процесс протекает в два этапа [19]:

- мгновенная реакция



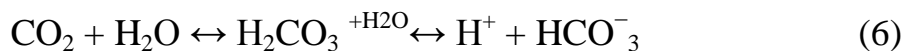
- медленная



Общий механизм также включает в себя реакции образования углекислого газа и ионов бикарбоната:



Прямая реакция CO_2 с водой с последующим быстрым разложением углекислоты при значениях pH, превышающих 8,0:

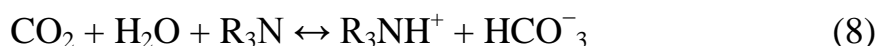


Возможно образование в процессе поглощения моноалкилкарбоната:



Некоторые исследователи считают, что эта реакция вносит пренебрежимо малый вклад в общую скорость при значениях pH ниже 12 и происходит только при чрезвычайно высоких значениях pH [24].

Исследователи хоть и утверждают, что механизм между углекислым газом и третичными алканаминами в водном растворе не до конца понятен, для случая поглощения CO_2 в водных растворах МДЭА на стехиометрическом уровне происходящий процесс описывают на следующим уравнением [21]:



В результате для процесса между CO_2 и MDEA скорость реакции была бы задана следующими уравнениями:

$$r = k_{2\text{МДЭА}} \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{МДЭА}] + k_{\text{OH}^-}^* \cdot [\text{CO}_2] \quad (9)$$

$$[\text{OH}^-] = k \cdot [\text{CO}_2] \quad (10)$$

$$k = k_{2\text{МДЭА}} \cdot [\text{МДЭА}] + k_{\text{OH}^-}^* \cdot [\text{OH}^-] \quad (11)$$

$$k_{\text{app}} = k - k_{\text{OH}^-}^* \cdot [\text{OH}^-] = k_{2\text{МДЭА}} \cdot [\text{МДЭА}] \quad (12)$$

Для анализа изменения pH в процессе поглощения CO_2 в водных растворах МДЭА при температуре 298 К показаны на рисунке 1 [23].

На рисунке 2 концентрация свободного амина, присутствующего в растворе, выражается в зависимости от CO_2 -загрузки. Как видно, при

постоянной концентрации растворителя, количество свободного амина увеличивается с уменьшением скорости загрузки CO_2 . Более того, количество поглощаемого CO_2 увеличивается с повышением нагрузки CO_2 , увеличивается поток массопереноса. Очевидно, что больше аминов реагирует с CO_2 , поэтому количество свободных аминов в растворе падает.

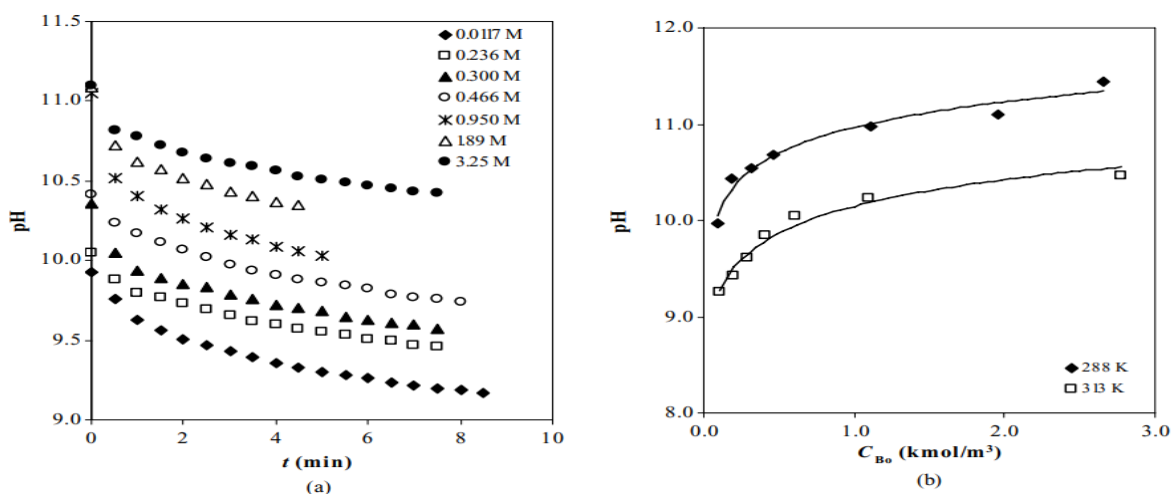


Рисунок 1 - (а) Изменение рН раствора МДЭА со временем, в процессе поглощения при 298 К при соответствующих концентрациях. б) Изменение рН раствора МДЭА, измеренное одновременно с концентрацией амина при различных температурах

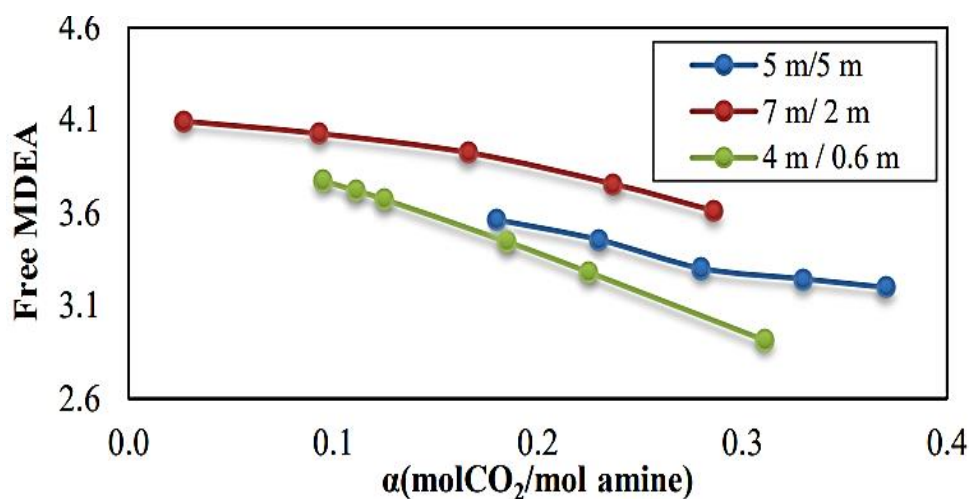


Рисунок 2 - Свободный МДЭА в растворе в зависимости от загрузки CO_2 при различных концентрациях [27]

Зависимость парциального давления диоксида углерода от загрузки представлена на рисунке 3.

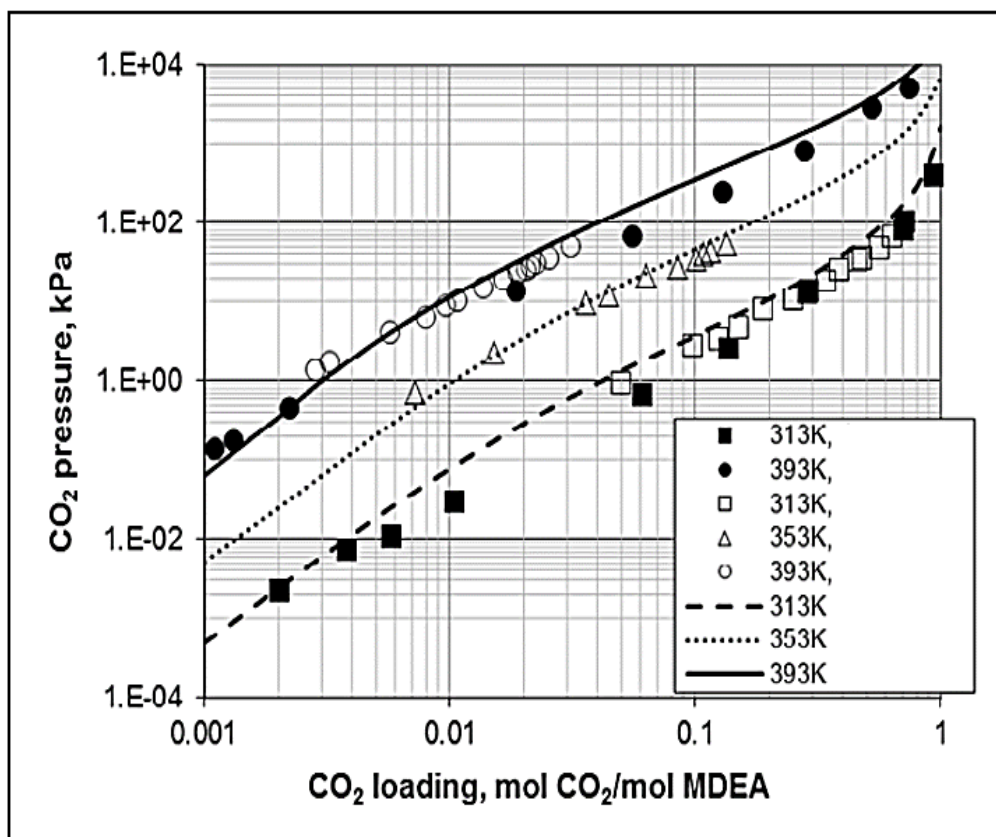


Рисунок 3 - Зависимость парциального давления CO₂ от загрузки [27]

1.3 Технология МДЭА очистки конвертированного газа от диоксида углерода

На рисунке 4 представлена блок-схема производства аммиака.

На агрегатах аммиака АМ-76 ПАО «ТольяттиАзот» очистка конвертированного газа от диоксида углерода осуществляется следующим образом:

Очистка конвертированного газа от CO₂ осуществляется 40 ÷ 50 % раствором МДЭА по двух поточной схеме с регенерацией раствора в регенераторах-рекуператорах.

Конвертированный газ под давлением не более 2,8 МПа (28 кгс/см²) и с температурой не более 50 °С подается в абсорбер поз. 301, орошаемый 40 ÷ 50 % раствором МДЭА с температурой 46 ÷ 60 °С.

Абсорбция CO₂ происходит в абсорбере с высокослойными многосливными ситчатыми тарелками.

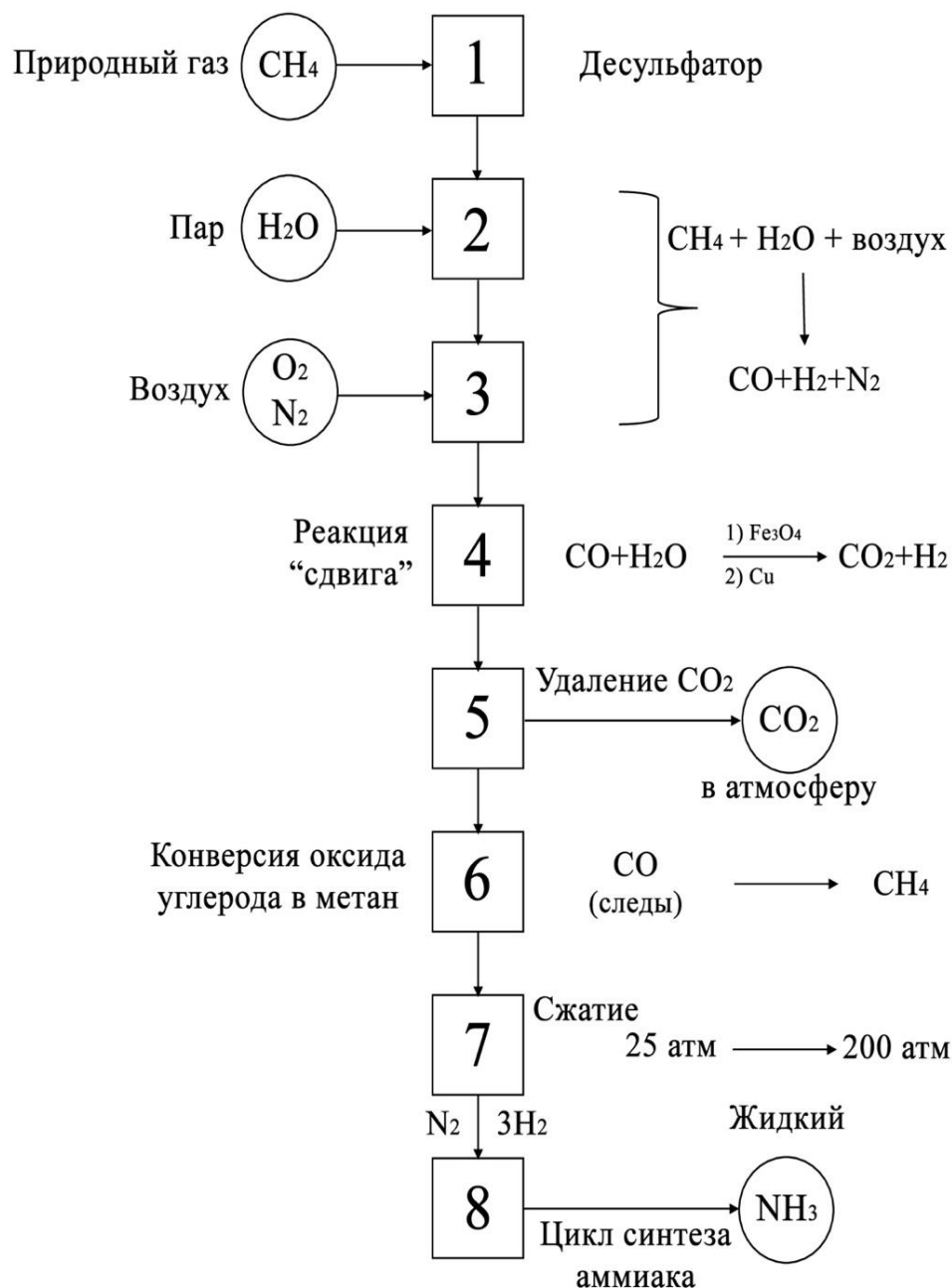


Рисунок 4 – Блок-схема получения аммиака

«В соответствии с принятой двух поточной схемой абсорбер разделен на 2 секции: нижнюю и верхнюю.

Конвертированный газ проходит вначале нижнюю секцию абсорбера, а затем верхнюю и очищается до остаточного содержания CO_2 не выше 0,03 %. В верхней части абсорбера очищенный от CO_2 конвертированный газ проходит колпачковые тарелки, орошаемые флегмой, сепарирующее устройство и выносной отделитель для уменьшения уноса раствора с газом. Очищенный от CO_2 конвертированный газ направляется на метанирование» [5].

Верхняя секция абсорбера, предназначена для тонкой очистки газа, орошается глубоко регенерированным раствором II потока. Из верхней секции абсорбера раствор поступает в нижнюю секцию, предназначенную для грубой очистки газа, где смешивается с грубо регенерированным раствором, идущим из регенератора I потоком.

«Насыщенный раствор выходит из нижней секции абсорбера с содержанием CO_2 $98 \div 104$ г/л при температуре $47 \div 65$ °С и поступает на регенерацию.

Регенерация раствора проводится в 2-х параллельно работающих регенераторах-рекуператорах поз. 303 А, Б, сообщенных уравнительными коллекторами по парогазовой смеси и раствору, с распределением по 50 процентов насыщенного раствора на каждый.

Регенераторы-рекуператоры поз.303 А, Б подобно абсорберу также разделены на 2 секции.

В верхней секции регенератора-рекуператора (тарелки № 10 ÷ 31) на ситчатых тарелках № 12 ÷ 30 расположены U-образные теплообменные элементы, в которых происходит передача тепла от горячего регенерированного раствора насыщенному раствору» [5].

«В этой секции происходит десорбция CO_2 из всего количества насыщенного раствора, поступающего в регенератор-рекуператор, до содержания CO_2 $32 \div 56$ г/л за счет парогазовой смеси, поступающей из

нижней секции аппарата и тепла регенерированного раствора обоих потоков, передаваемого через встроенные теплообменники. Затем раствор в каждом регенераторе-рекуператоре делится на два приблизительно равных потока» [5].

«Первый поток - грубо регенерированный с температурой $90 \div 100$ °С выводится из верхней секции регенераторов-рекуператоров, объединяется от двух аппаратов в коллекторе. Насосом поз. 317 раствор перекачивается через встроенные элементы регенераторов-рекуператоров по тарелкам снизу вверх и охлаждается до температуры $60 \div 90$ °С.

Дальнейшее охлаждение регенерированного раствора I потока происходит в воздушном холодильнике поз.313 с доохлаждением до $35 \div 42$ °С части потока в теплообменнике поз.313 А за счет речной воды, поступающей из ХВО.

Далее регенерированный раствор поступает в емкость поз. 325 откуда насосом поз. 315 подается на орошение нижней секции абсорбера» [5].

«Второй поток через переливные устройства внутри регенератора-рекуператора поз.303 А, Б поступает в нижнюю секцию (тарелки $1 \div 9$) для более глубокой регенерации. Окончательная десорбция CO_2 из раствора происходит при кипячении его в выносных газовых кипяильниках поз. 306 А, Б и паровом кипяильнике поз. 307 до содержания CO_2 8-12 г/л» [5].

«Второй поток - глубоко регенерированный выводится с температурой $110-125$ °С из нижней секции регенераторов-рекуператоров, объединяется от двух аппаратов в коллекторе и насосом поз. 316 прокачивается через встроенные теплообменные элементы регенераторов-рекуператоров поз.303 А, Б, где подобно первому потоку охлаждается до $60-90$ °С.

Дальнейшее охлаждение регенерированного раствора II потока происходит в воздушном холодильнике поз.312 с доохлаждением до $35 \div 42$ °С в теплообменниках поз. 312 А за счет речной воды, подаваемой из ХВО.

Далее регенерированный раствор поступает в емкость поз. 320, откуда насосом поз. 314 подается на орошение верхней секции абсорбера.

Тепло, необходимое для регенерации, сообщается раствору горячей конвертированной парогазовой смесью, поступающей из агрегата конверсии с температурой не выше 180 °С в газовые кипятильники поз. 306 А, Б.

Недостающее количество тепла передается раствору через паровой кипятильник поз. 307, в который поступает пар с давлением не более 0,7МПа (7 кгс/см²) после увлажнения с температурой 170 ÷ 180 °С.

Парогазовая смесь после газовых кипятильников поз.306 А, Б проходит сепаратор поз. 309 для отделения конденсата от газа и направляется в теплоиспользующую абсорбционно-холодильную установку (АХУ) с температурой не менее 140 °С, которая поддерживается за счет байпаса конвертированной ПГС мимо кипятильников поз.306 А, Б клапаном

Газы процесса десорбции образуют так называемые «чистую» фракцию и «грязную» фракцию регенераторов-рекуператоров» [5].

«Поток «Чистой» фракции, содержащий до 85 % CO₂ от суммарного количества, извлекается из регенератора-рекуператора ниже точки ввода насыщенного раствора с тарелки №29 при температуре 57 ÷ 67 °С, проходя выносной сепаратор поз.359 где отделяются брызги МДЭА, охлаждается до температуры ≤ 45 °С холодильнике – конденсаторе работающего при помощи воздуха поз. 321, в сборнике флегмы происходит отделение конденсата (флегмы) поз. 322 в дальнейшем либо выбрасывается в атмосферу, либо используется как товарный продукт.

«Грязная» фракция является оставшейся частью CO₂, в составе которого до 5 % горючих. Она идет в верхней части регенератора-рекуператора с колпачковыми тарелками, которые орошаются флегмой, и встроенными сепараторами выводится с температурой 57 ÷ 67 °С из регенератора-рекуператора.

Затем «грязная» фракция охлаждается до температуры ≤ 45 °С в воздушном холодильнике-конденсаторе поз. 321, проходит сепаратор поз. 361 где отделенная флегма выбрасывается в атмосферу» [5].

Содержание окиси углерода в очищенной газовой смеси $\leq 0,65$ %, а двуокиси углерода ≤ 300 млн. долей [5].

Вывод: исходя из информации, рассмотренной в литературном обзоре, и при сравнении различных способов очистки от кислых газов, наиболее эффективным способом очистки конвертированного газа от диоксида углерода является абсорбционная очистка алканоламинами. Очистка газа от диоксида углерода необходима для предотвращения отравления и разрушения каталитических систем на дальнейших стадиях производства аммиака, а также исключения образования примесей в продуктах синтеза, и снижение коррозионности процесса которые могут оказать неблагоприятное воздействие на целевой продукт. Таким образом, от эффективности процесса МДЭА очистки зависит качество целевого продукта, а также технико-экономические показатели процесса.

2 Исследовательская часть

2.1 Возможные способы интенсификации процесса очистки

Смешанные амины почти всегда основаны на МДЭА, с различными количествами первичных или вторичных аминов в качестве так называемых промоторов или активаторов. Используя рецептуру смеси в качестве дополнительной переменной, можно получить обработанный газ с заранее определенными остаточными количествами H_2S и CO_2 .

Использование правильного количества добавки позволяет нам контролировать и содержание CO_2 в очищенном газе. MDEA не реагирует на CO_2 и поэтому поглощает его медленнее, чем первичные и вторичные амины; следовательно, для удаления CO_2 требуется больше тарелок или большая высота насадочного слоя.

Однако энтальпия реакции у МДЭА ниже, что делает его привлекательным с точки зрения энергопотребления десорбера. На регенерацию растворителя обычно приходится около 80% энергии, используемой при газоочистке.

ДЭА и ДГА обычно используются вместе с MDEA для объемного удаления CO_2 . Пиперазин в количестве нескольких процентов также обычно используется в качестве активатора МДЭА. Пиперазин имеет ограниченную растворимость в воде, однако он быстро реагирует с CO_2 и широко используется в концентрациях от 3 до 7 масс. % с МДЭА при очистке газов аммиачного синтеза.

После растворения в растворителе свободный CO_2 диффундирует от границы раздела фаз в сторону основной жидкости. По пути он встречает большее количество МДЭА и меньшее количество добавки. Будучи не в состоянии реагировать с МДЭА и обнаружив лишь относительно небольшое количество гидроксильного иона (с которым он может реагировать), большая часть CO_2 реагирует с добавкой. Затем продукт реакции (карбамат

реакционноспособного амина) продолжает диффундировать в основную жидкость и в конце концов диссоциирует, превращая CO_2 в карбонат. Высвободившийся ион H^+ повторно вступает в реакцию с более обильным MDEA, а высвобожденная добавка свободно возвращается в межфазную область для реакции с большим количеством свежеприбывшего CO_2 . Действующий механизм, особенно на чистом конце колонны, показан на рисунке 5.

Помимо прямого влияния на скорость массопереноса, реактивный амин также влияет на парожидкостное равновесие в системе.

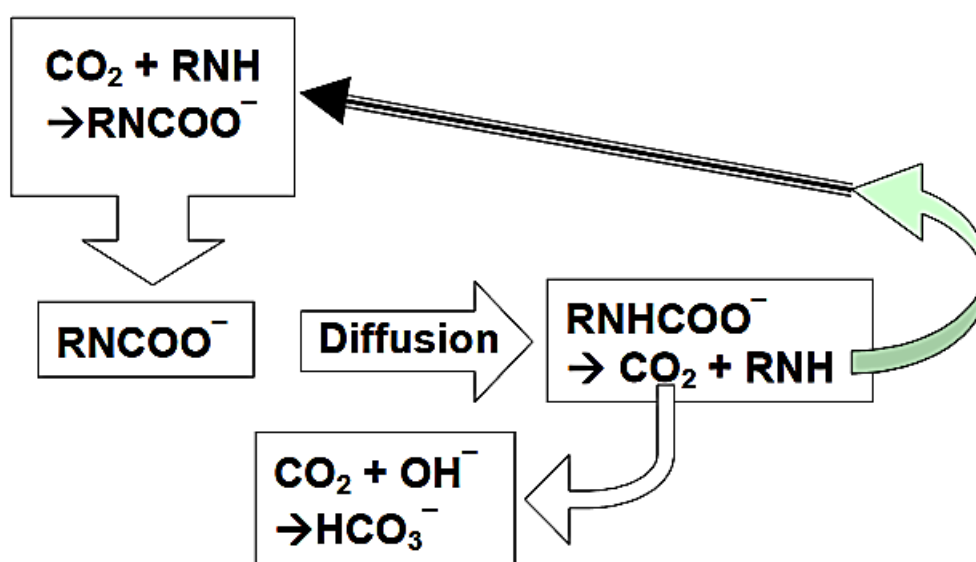


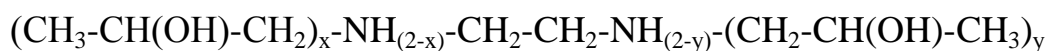
Рисунок 5 – Механизм процесса с использованием смешанного абсорбента

В патенте [10] предложено использование абсорбента для очистки газа от кислых компонентов следующего состава:

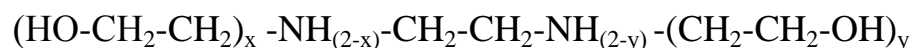
Алканолэтилендиамин	20-30%
Диэтиленгликоль	65-75%
Вода	остальное

Абсорбент такого состава обладает увеличенной поглотительной способностью по отношению к сероводороду и диоксиду углерода по сравнению с традиционными абсорбентами.

Изобретение [9] предлагает использование в качестве абсорбента водный раствор следующего амина:



или

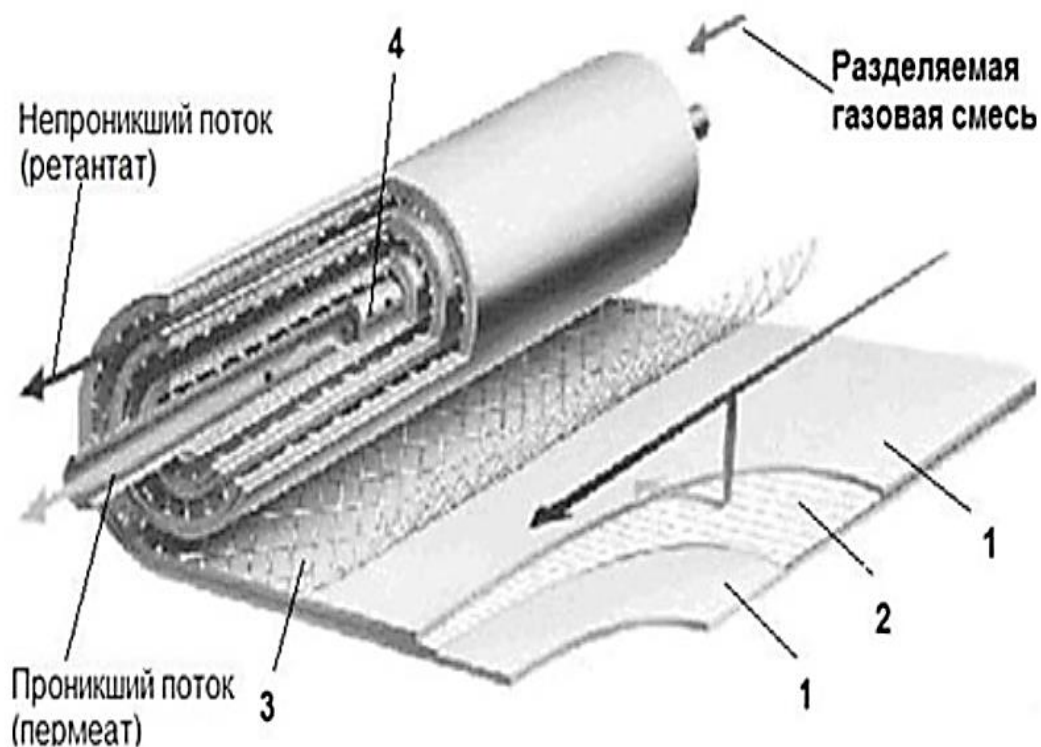


где $x=1-2$, $y=0-1$.

Помимо увеличенной поглотительной способностью предлагаемый абсорбент характеризуется низкой летучестью, что сокращает потери абсорбента от испарения [12].

Изобретение [11] предлагает осуществление очистки газа от кислых компонентов в две стадии. Первая стадия предназначена для селективной очистки газа от диоксида углерода до содержания не ниже 60% от исходного количества и сероводорода до содержания не более 7 мг/м³. Вторая стадия предназначена для очистки газа от диоксида углерода до содержания не более 200 мг/м³ при полном отсутствии H₂S. Степень насыщения абсорбента принимают равной 0,4 моль/моль.

В работе [6] предложена возможность использования мембранных методов очистки газа от кислых компонентов. Рулонный модуль для CO₂ очистки представлен на рисунке 6.

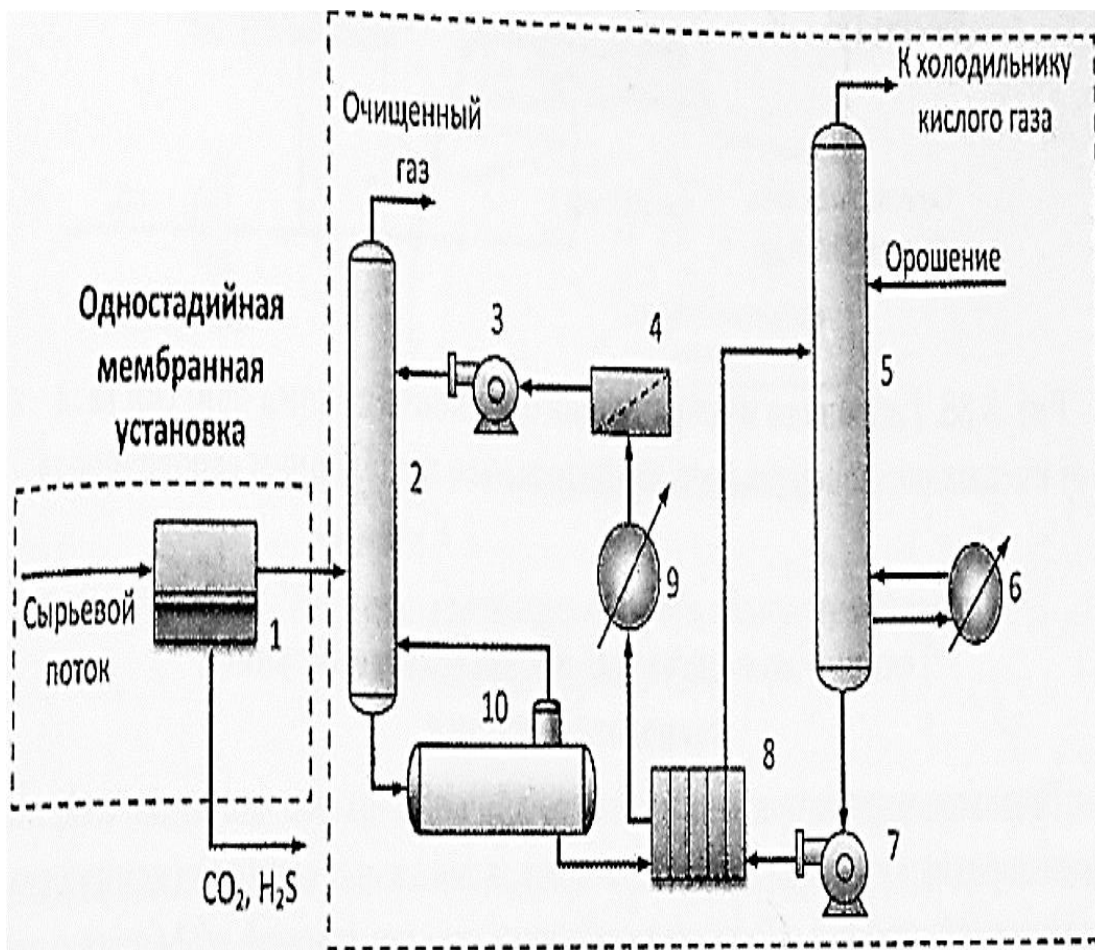


1 – мембрана; 2 – слой дренажный; 3 – сетка; 4 – коллектор дренажный

Рисунок 6 – Устройство рулонного модуля

Мембраны для очистки газов от кислых компонентов содержат в себе ацетат или триацетат целлюлозы.

Предлагаемая в работе [6] технологическая схема процесса представлена на рисунке 7.



1 – мембранный модуль, 2 – абсорбер, 3,7 – насосы, 4 – система фильтров, 5 – регенератор, 6 – испаритель, 8 – рекуперативный теплообменник, 9 – холодильник, 10 – экспанзер-выветриватель

Рисунок 7 – Технология комбинированной очистки газа от CO_2

Результатом использования гибридной очистки является высокая гибкость процесса по отношению к составу и параметрам сырьевого потока.

В исследовании [17] предлагается замена тарелок абсорбера на перекрестноточные насадочные контактные устройства (ПНКУ). Перекрестноточная насадка обладает высоким КПД (около 0,8). Результатом ведения процесса очистки на ПНКУ является повышенная энергоэффективность процесса, снижение расходы абсорбента при тех же параметрах очищенного газа.

2.2 Предлагаемый способ модернизации абсорбера очистки конвертированного газа от кислых компонентов

На установке ПАО «ТольяттиАзот» для очистки конвертированного газа от диоксида углерода используется абсорбер тарельчатой конструкции.

Для интенсификации процесса очистки и снижения остаточного содержания кислого компонента в потоке при тех же условиях требуется либо увеличить количество тарелок внутри аппарата, либо увеличить расход раствора МДЭА на очистку. Оба варианта требуют повышенных энергозатрат и экономически нецелесообразны.

В связи с этим, предлагаем применение насадочных контактных устройств с целью повышения качества целевого продукта, а также снижения расхода абсорбента и энергозатрат на процесс.

Преимущества использования перекрестноточной насадки:

- отсутствие возможности захлебывания;
- повышенной КПД;
- увеличенная площадь контакта газ-жидкость;
- отсутствие каплеуноса;
- устранение «пристеночного» эффекта течения жидкости и «канального» движения потоков.

Перекрестноточная регулярная насадка (рисунок 8) обладает способностью при проектировании колонны самостоятельно регулировать сечение для прохода пара в насадке от сечения для прохода жидкости.

На рисунке 9 приведены примеры изменения одного и того же объема насадки при перекрестном токе в зависимости от соотношения паровых (G) и жидкостных (L) нагрузок. Трехмерное изменение габаритов объема насадки в колонне с учетом нагрузок позволяет обеспечить оптимальную скорость газа в насадке и оптимальную плотность орошения для различного диапазона соотношений пара и жидкости.



Рисунок 8 - Перекрестноточная регулярная насадка

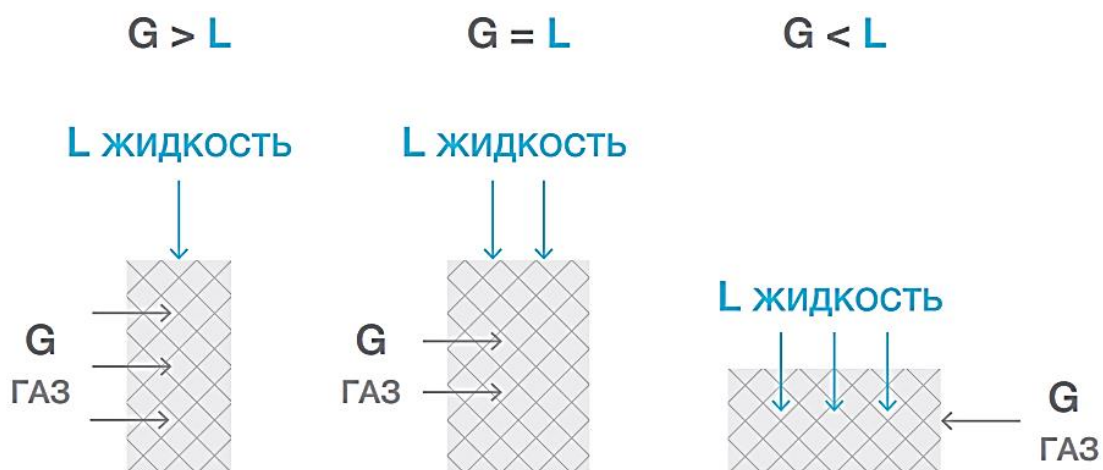
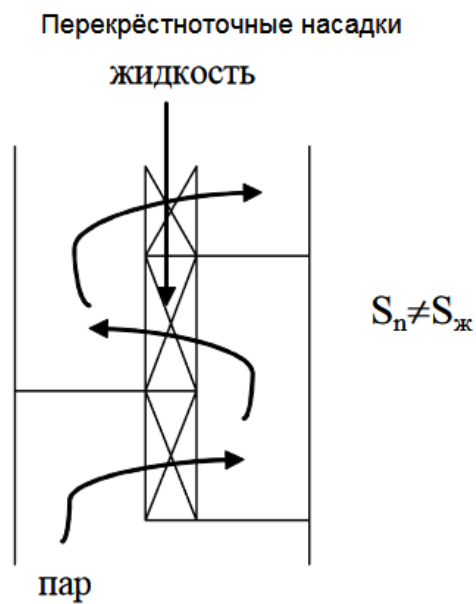


Рисунок 9 – Изменение объема насадки в зависимости от нагрузки [2]

Схема движения потоков жидкости и газа при использовании перекрестноточных насадочных устройств представлена на рисунке 10.

Перекрестноточная организация контакта фаз позволяет решить одну самую важную проблему: возможность независимого регулирования сечения для прохода пара и жидкости, а, следовательно, и возможность выбора удельных паровых и жидкостных нагрузок, то есть возможность регулирования эффективности, перепада давления и производительности одновременно [16].



S_n – площадь для прохода пара; $S_{ж}$ – площадь прохода жидкости

Рисунок 10 – Схема движения потоков

Типоразмеры насадочных модулей представлены в таблице 4, внешний вид – на рисунке 11.

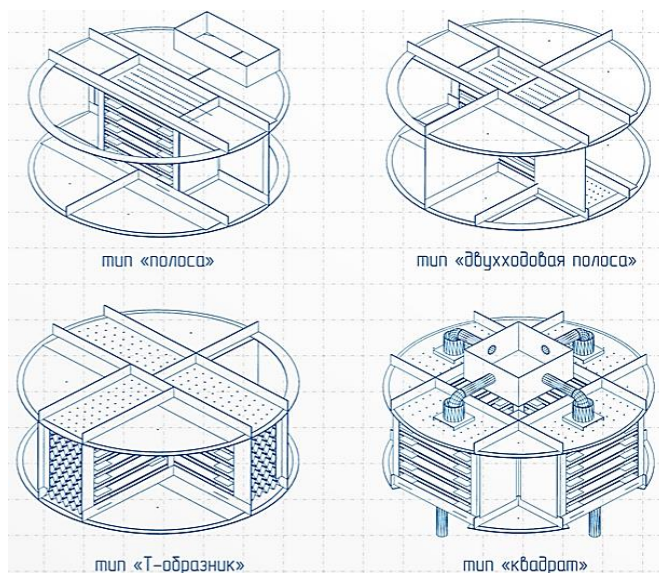


Рисунок 11 – Типы ПНКУ

Таблица 4 – Типоразмеры ПНКУ

Высота, м	Длина пути пара в насадке, м	Площадь прохода пара, м ²	Площадь прохода жидкости, м ²	Тип исполнения (рис. 11)
0,45	0,6	0,27	0,36	Одна полоса
0,45	0,45	0,27	0,27	Одна полоса
0,45	0,3	0,27	0,18	Одна полоса
0,3	0,3	0,18	0,18	Одна полоса
0,6	0,3	0,36	0,18	Одна полоса
0,9	0,3	0,54	0,18	Одна полоса
0,45	0,3	0,27	0,18	Одна полоса
0,45	0,6	0,135	0,18	Двухходовая полоса
0,45	1,2	0,135	0,36	Четырехходовая полоса
0,45	0,9	0,27	0,54	Т-образник
0,45	0,3	1,08	0,72	Квадрат
0,45	0,3	0,54	0,36	Заполненный квадрат

Исходя из опыта промышленного применения насадочных модулей в колоннах очистки газов от кислых компонентов примем конструкцию модуля «Т-образник» [7].

Вывод: существует несколько способов повышения селективности абсорбционной очистки газа в производстве аммиака. Наиболее эффективным и экономически менее затратным является замена тарелок абсорбера на насадочные перекрестноточные устройства. Предполагаем, что замена контактных устройств позволит снизить содержание диоксида углерода в конвертированном газе, а также уменьшить расход абсорбента на очистку.

3 Расчетная часть

3.1 Определение количества поглощаемого газа

Начальная концентрация диоксида углерода в потоке составляет 51,8 % [13], конечную концентрацию диоксида углерода примем равной 0,01% мас. (согласно данным регламента остаточное количество диоксида углерода составляет 0,1%).

Количество поглощаемого диоксида углерода:

$$G_{CO_2} = \frac{V \cdot y_{CO_2 \text{ н}} \cdot M \cdot \alpha}{22,4}, \quad (13)$$

где V – объемный расход газа на очистку, м³/с;

$y_{CO_2 \text{ н}}$ – начальная концентрация диоксида углерода в смеси, кмоль/кмоль;

M – молярная масса, кг/кмоль;

α – коэффициент извлечения.

Начальная концентрация диоксида углерода, выраженная в кмоль/кмоль смеси:

$$y_{CO_2 \text{ н}} = \frac{\frac{\bar{y}_{\text{н} CO_2}}{M}}{\frac{\bar{y}_{\text{н} CO_2}}{M} + \frac{100 - \bar{y}_{\text{н} CO_2}}{M_{\text{газа}}}}, \quad (14)$$

где $M_{\text{газа}}$ – молярная масса очищаемого газа, кг/кмоль.

$$y_{CO_2 \text{ н}} = \frac{\frac{51,8}{44}}{\frac{51,8}{44} + \frac{100 - 51,8}{14,75}} = 0,265 \text{ кмоль/кмоль}$$

Коэффициент извлечения:

$$\alpha = \frac{\bar{y}_{H CO_2} - \bar{y}_{K CO_2}}{\bar{y}_{H CO_2}} \quad (15)$$

$$\alpha = \frac{51,8 - 0,01}{51,8} = 0,999$$

Количество поглощаемого диоксида углерода:

$$G_{CO_2} = \frac{59,72 \cdot 0,652 \cdot 44 \cdot 0,999}{22,4} = 76,4 \text{ кг/с}$$

3.2 Определение расхода МДЭА на очистку

В качестве абсорбента на установке ПАО «ТольяттиАзот» используется 40% раствор МДЭА.

Начальная концентрация диоксида углерода в растворе МДЭА составляет 40 %. Конечная концентрация диоксида углерода определяется от принятой степени насыщения абсорбента. Для процессов аминовой очистки степень насыщения может быть принята в пределах 0,8 моль/моль [4]. Примем степень насыщения равной $\beta=0,65$.

Тогда расход МДЭА на абсорбцию:

$$G_{\text{МДЭА}} = \frac{G_{CO_2} \cdot 1 \cdot M_{\text{МДЭА}}}{0,65} \quad (16)$$

$$G_{\text{МДЭА}} = \frac{76,4}{44} \cdot 1 \cdot 119}{0,65} = 317,88 \text{ кг/с}$$

Количество воды, подаваемое в составе абсорбента:

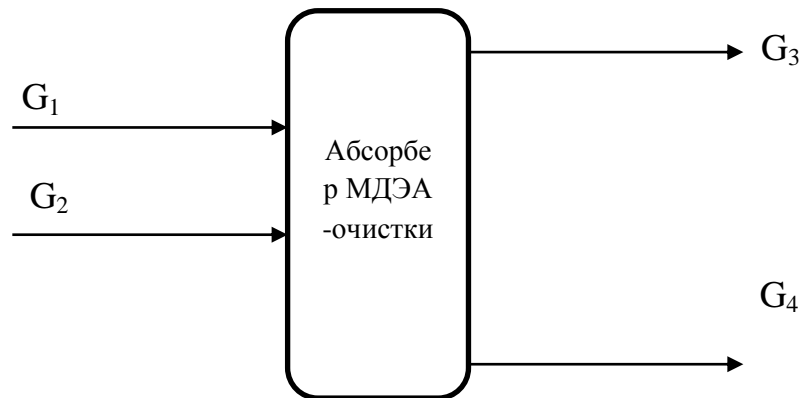
$$G_{H_2O} = \frac{317,88 \cdot 60}{40} = 476,82 \text{ кг/с}$$

Концентрация диоксида углерода в растворе МДЭА на выходе из аппарата:

$$\bar{X}_{CO_2 \text{ к}} = \frac{76,4}{317,88 + 476,82} = 0,0961 \text{ кг/кг}$$

3.3 Материальный баланс процесса

Схема материальных потоков процесса очистки газа от диоксида углерода с использованием водного раствора МДЭА представлена на рисунке 12.



G_1 – газ на очистку с высокой концентрацией CO_2 ; G_2 – водный раствор МДЭА (40%); G_3 – очищенный газ; G_4 – раствор абсорбента на регенерацию

Рисунок 12 – Схема материальных потоков

Производительность абсорбера по газу составляет 215 тыс. $m^3/ч$.

Массовые концентрации компонентов сырьевого потока и продукта абсорбции представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Состав потоков G_1 и G_2

Компонент	G ₁	G ₂
CO ₂	51,80	0,01
CO	0,93	1,92
H ₂	8,32	17,25
N ₂	38,38	79,55
CH ₄	0,30	0,63
H ₂ O	0,27	0,63
Итого:	100	100

Материальный баланс установки представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Материальный баланс абсорбера

Комп.	кг/с	кмоль/с	% мас.	Комп.	кг/с	кмоль/с	% мас.
Исходный газ				Очищенный газ			
CO ₂	76,48	1,74	51,80	CO ₂	0,08	0,00	0,01
CO	1,37	0,05	0,93	CO	1,37	0,05	1,92
H ₂	12,28	6,14	8,32	H ₂	12,28	6,14	17,25
N ₂	56,66	2,02	38,38	N ₂	56,66	2,02	79,55
CH ₄	0,44	0,03	0,30	CH ₄	0,44	0,03	0,63
H ₂ O	0,40	0,02	0,27	H ₂ O	0,44	0,02	0,63
Раствор МДЭА				Раствор МДЭА на регенерацию			
МДЭА	317,88	2,67	40,00	CO ₂	76,40	1,74	8,77
Вода	476,82	26,49	60,00	МДЭА	317,88	2,67	36,49
-	-	-	-	Вода	476,78	26,49	54,74
ИТОГО:	942,34	39,16	100,00	ИТОГО:	942,34	39,16	100,00

3.4 Тепловой баланс абсорбера

Процесс абсорбции всегда сопровождается выделением тепла. Тогда уравнение теплового баланса рассматриваемого процесса будет иметь следующий вид:

$$Q_c + Q_a = Q_p + Q_{oc}, \quad (17)$$

где Q_c – тепло, поступающее вместе с сырьем, кДж/ч;

Q_a – тепловой эффект процесса абсорбции;

Q_p – тепло, уходящее вместе с продуктами процесса;

Q_{oc} – теплопотери в окружающую среду.

Схема тепловых потоков показана на рисунке 13.

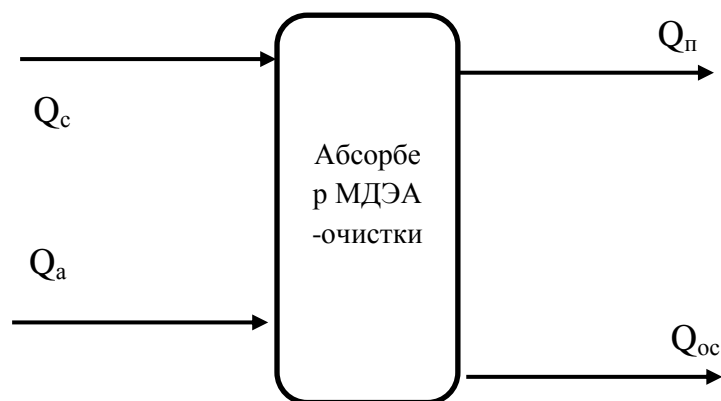


Рисунок 13 – Схема тепловых потоков

Удельный тепловой эффект процесса абсорбции МДЭА кислых газов из природного составляет в среднем 32,7 кДж/моль на 1 моль поглощённого газа.

Количество теплоты, выделяемое в процессе абсорбции:

$$Q_a = 32,7 \cdot n_{CO_2}, \quad (18)$$

где $(n_{H_2S} + n_{CO_2})$ – количество поглощённых кислых газов, моль/ч.

$$Q_a = 32,7 \cdot 1740 = 57000 \text{ кДж/с.}$$

Тепло от сырья и продуктов процесса рассчитывается, как сумма физического тепла компонентов исходной или конечной смеси соответственно. Для расчета физического тепла компонента смеси используется формула:

$$Q_{в-ва} = C_{в-ва} \cdot n_{в-ва} \cdot t, \quad (19)$$

где $C_{в-ва}$ – удельная теплоемкость вещества, Дж/моль·град;

$n_{в-ва}$ – количество вещества, кмоль/ч;

t – температура компонента, °С.

Теплоемкость компонентов смеси можно рассчитать по формуле:

$$C = a + bT + c/T^2, \quad (20)$$

где a, b, c – коэффициенты;

T – температура, К.

Данные о коэффициентах a, b, c приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Коэффициенты для расчета теплоемкости

Компонент	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
CO ₂	44,14	9,04	-8,53
N ₂	27,87	4,27	-
H ₂	27,28	3,26	0,502

$$C_{CO_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot 323 + (-8,53) \cdot 10^5 / 323^2 = 37,58 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{H_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 323 + 0,502 \cdot 10^5 / 323^2 = 28,81 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{N_2} = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot 323 = 29,16 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

Температура регенерированного раствора амина составляет 50°С.

Теплоемкость раствора МДЭА:

$$C_{МДЭА} = 3,0 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град.}$$

Физическое тепло компонентов на входе в аппарат:

$$Q_{CO_2} = 37,58 \cdot 1,74 \cdot 50 = 3\,269,46 \text{ кДж/с}$$

$$Q_{H_2} = 28,81 \cdot 6,14 \cdot 50 = 8\,844,67 \text{ кДж/с}$$

$$Q_{\text{мдэа}} = 3,0 \cdot 794,70 \cdot 50 = 119\,205 \text{ кДж/с}$$

Суммарное количество тепла от компонентов сырья:

$$Q_c = \sum Q_{\text{в-ва}} \quad (21)$$

$$Q_c = 133\,874,06 \text{ кДж/с} = 131\,319,13 \text{ кВт}$$

Температура газа на выходе из абсорбера 65°C . Теплоемкость компонентов смеси при данной температуре:

$$C_{\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot 323 + (-8,53) \cdot 10^5 / 338^2 = 38,88 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{H_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 323 + 0,502 \cdot 10^5 / 338^2 = 28,81 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{\text{мдэа}} = 3,15 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}$$

Физическое тепло компонентов на выходе из аппарата:

$$Q_{\text{CO}_2} = 38,88 \cdot 1,74 \cdot 65 = 4\,397,3 \text{ кДж/с}$$

$$Q_{H_2} = 28,81 \cdot 6,14 \cdot 65 = 11\,498,07 \text{ кДж/с}$$

$$Q_{\text{мдэа}} = 3,15 \cdot 794,66 \cdot 65 = 162\,706,6 \text{ кДж/с}$$

Суммарное количество тепла от продуктов очистки:

$$Q_{\text{п}} = \sum Q_{\text{в-ва}} \quad (22)$$

$$Q_{\text{п}} = 178601,97 \text{ кДж/с} = 178601,97 \text{ кВт}$$

Потери тепла:

$$Q_{\text{ос}} = 131319,13 + 57000 - 178601,97 = 9\,717,16 \text{ кВт}$$

Энергетический баланс процесса сведен в таблицу 8.

Таблица 8 – Энергетический баланс процесса

Статьи прихода	кВт	Статьи расхода	кВт
Физическое тепло компонентов сырья	131319,13	Физическое тепло продуктов процесса	178601,97
Теплота абсорбции	57000	Потери тепла	9\,717,16
Итого:	188319,13	Итого:	188319,13

3.5 Определение диаметра абсорбера

Методика расчета диаметра колонны с ПНКУ описывается в работе [15].

Формула для расчета диаметра аппарата:

$$D = \sqrt{\frac{\frac{n \cdot V \cdot \sqrt{\rho}}{F_0} + \frac{V_{\text{ж}}}{\Pi}}{0,785}}, \quad (23)$$

где n – коэффициент, рассчитываемый как площади свободного сечения для прохода пара (типоразмер насадки) к требуемой площади сечения. Для насадки типа «Г-образник» $n=2$.

ρ – плотность газовой смеси;

$V_{\text{ж}}$ – расход абсорбента, м³/ч;

Π – плотность орошения, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$;

F_0 – фактор скорости в свободном сечении, $\text{Па}^{0,5}$.

Плотность орошения принимаем равной $50 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ согласно данным промышленных испытаний насадочных модулей в очистке природного газа от кислых компонентов [15]. При этом фактор скорости принимаем $7 \text{ Па}^{0,5}$.

Плотность газового потока на очистку $0,660 \text{ кг/м}^3$ [14].

Объемный расход жидкой фазы:

$$V_{\text{ж}} = \frac{(G_{\text{МДЭА}} + G_{\text{H}_2\text{O}})}{\rho_{\text{р-ра}}} \quad (24)$$

Плотность 40% раствора МДЭА при температуре 50°C составляет 1030 кг/м^3 [3].

$$V_{\text{ж}} = \frac{(317,88 + 476,82)}{1030} = 0,77 \text{ м}^3/\text{с}$$

$$D = \sqrt{\frac{\frac{2 \cdot 59,72 \cdot \sqrt{0,66}}{7} + \frac{0,77 \cdot 3600}{50}}{0,785}} = 2,62 \text{ м}$$

Принимаем диаметр аппарата $2,8 \text{ м}$.

3.6 Определение высоты колонны

Парциальное давление диоксида углерода в исходном газе:

$$P_{\text{CO}_2 \text{ н}} = y_{\text{CO}_2 \text{ н}} \cdot P \quad (25)$$
$$P_{\text{CO}_2 \text{ н}} = 0,265 \cdot 2,8 = 0,742 \text{ МПа}$$

Конечная концентрация диоксида углерода в жидкости:

$$x_{CO_2 \text{ к}} = \frac{\frac{\bar{X}_{CO_2 \text{ к}}}{M}}{\frac{\bar{X}_{CO_2 \text{ к}}}{M} + \frac{1}{M_{\text{р-ра}}}} \quad (26)$$

$$x_{CO_2 \text{ к}} = \frac{\frac{0,0961}{44}}{\frac{0,0961}{44} + \frac{1}{28,35}} = 0,058 \text{ кмоль/кмоль}$$

Парциальное давление диоксида углерода в газе, равновесном с насыщенным абсорбентом:

$$P_{CO_2 \text{ н}}^* = K \cdot x_{CO_2 \text{ к}} \quad (27)$$

где K – коэффициент Генри, кПа.

$$P_{CO_2 \text{ н}}^* = 23594 \cdot 0,058 = 1,36 \text{ МПа}$$

Движущая сила внизу колонны составит:

$$\Delta P_{\text{н}} = P_{CO_2 \text{ н}}^* - P_{CO_2 \text{ н}} \quad (28)$$

$$\Delta P_{\text{н}} = 1,36 - 0,742 = 0,618 \text{ МПа}$$

Парциальное давление диоксида углерода в очищенном газе:

$$P_{CO_2 \text{ в}} = y_{CO_2 \text{ к}} \cdot P \quad (29)$$

Конечное содержание диоксида углерода в газе:

$$y_{CO_2 \text{ к}} = \frac{\frac{0,01}{44}}{\frac{0,01}{44} + \frac{100 - 0,01}{8,61}} = 0,00002 \text{ кмоль/кмоль}$$

$$P_{CO_2 \text{ в}} = 0,00002 \cdot 2,8 = 56 \text{ Па}$$

Парциальное давление в равновесном с раствором МДЭА газе равно нулю. Отсюда движущая сила процесса в верхней части колонны:

$$\Delta P_{\text{в}} = 56 - 0 = 56 \text{ Па}$$

Определим движущую силу процесса абсорбции:

$$\Delta P_{\text{ср}} = \frac{\Delta P_{\text{н}} - \Delta P_{\text{в}}}{2,3 \lg \frac{\Delta P_{\text{н}}}{\Delta P_{\text{в}}}} \quad (30)$$

$$\Delta P_{\text{ср}} = \frac{618000 - 56}{2,3 \lg \frac{618000}{56}} = 66,5 \text{ Кпа}$$

Для определения коэффициента массопередачи рассчитаем коэффициент φ :

$$\varphi = \frac{K \cdot M_{p-ra}}{\rho_{p-ra}} \quad (31)$$

$$\varphi = \frac{23594 \cdot 28,35}{1030} = 649,4$$

Коэффициент массоотдачи от газовой фазы определяется следующим образом:

$$\beta_y = \frac{Nu \cdot D_y \cdot \rho_y}{d_{\text{экв}} \cdot P_{\text{инерт}} \cdot M_{\text{газа}}}, \quad (32)$$

где Nu – критерий Нуссельта;

D_y – коэффициент диффузии диоксида углерода;

$d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр щелевых зазоров уголкового насадки;

$P_{\text{инерт}}$ – среднее парциальное давление газа.

Критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{4 \cdot w \cdot \rho_y}{\sigma \cdot \mu}, \quad (33)$$

где μ – вязкость газовой смеси, Па*с.

w – рабочая скорость газа, м/с.

σ – удельная поверхность, м²/м³.

Во избежание уноса [1] распыленной жидкости с газом максимальная скорость газа ограничивается 5-5,5 м/с, при плотности орошения 30-45 м/ч.

$$Re = \frac{4 \cdot 5,5 \cdot 0,66}{80 \cdot 0,00001185} = 15\,316$$

Коэффициент диффузии:

$$D_y = D_0 \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad (34)$$

где $D_0 = 0,116 \cdot 10^{-4}$ м²/с – коэффициент диффузии диоксида углерода при нормальных условиях [8].

$$D_y = 0,116 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,1}{2,8} \cdot \left(\frac{323}{273}\right)^{\frac{3}{2}} = 5,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$$

Критерий Прандтля:

$$Pr = \frac{\mu}{\rho_y \cdot D_y} \quad (35)$$

$$Pr = \frac{1,185 \cdot 10^{-5}}{0,66 \cdot 5,3 \cdot 10^{-7}} = 33$$

Критерий Нуссельта:

$$Nu = 0,027 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,33} \quad (36)$$

$$Nu = 0,027 \cdot 15\,316^{0,8} \cdot 250\,000^{0,33} = 3\,637,4$$

Среднее парциальное давление инертного газа:

$$P_{\text{инерт}} = P \cdot \left(1 - \frac{y_{\text{CO}_2 \text{ К}} + y_{\text{CO}_2 \text{ Н}}}{2}\right) \quad (37)$$

$$P_{\text{инерт}} = 2,8 \cdot \left(1 - \frac{0,00002 + 0,265}{2}\right) = 2,42 \text{ Мпа}$$

Коэффициент массоотдачи:

$$\beta_y = \frac{3\,637,4 \cdot 5,3 \cdot 10^{-7} \cdot 0,66}{0,715 \cdot 2,42 \cdot 14,75} = 4,98 \cdot 10^{-5}$$

Коэффициент диффузии диоксида углерода в растворе:

$$D_x = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$$

Критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{4 \cdot L}{\sigma \cdot \mu \cdot 0.785 \cdot D^2} \quad (38)$$

$$Re = \frac{4 \cdot 794,7}{80 \cdot 0.5 \cdot 0.785 \cdot 2,8^2} = 12,8$$

Критерий Прандтля:

$$Pr = \frac{80 \cdot 10^{-3}}{1030 \cdot 3,5 \cdot 10^{-9}} = 2,2 \cdot 10^4$$

Критерий Галилея:

$$Ga = \frac{g \cdot \rho^2 \cdot l^3}{\mu^2}, \quad (39)$$

где l – определяющий размер насадки, м.

$$Ga = \frac{9,81 \cdot 1030 \cdot 0,45^3}{(80 \cdot 10^{-3})^2} = 0,14 \cdot 10^6$$

Критерий Нуссельта:

$$Nu = 0,00595 \cdot Re^{0,67} \cdot Pr^{0,33} \cdot Ga^{0,33} \quad (40)$$

$$Nu = 0,00595 \cdot 12,8^{0,67} \cdot (2,2 \cdot 10^4)^{0,33} \cdot (0,14 \cdot 10^6)^{0,33} = 444$$

Коэффициент массоотдачи от жидкости газу:

$$\beta_x = \frac{Nu \cdot D_x}{d_{\text{ЭКВ}}} = \frac{444 \cdot 3,5 \cdot 10^{-9}}{0,715} = 2,17 \cdot 10^{-6}$$

Коэффициент массопередачи:

$$K_{\Delta p} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{\varphi}{\beta_x}}, \quad (41)$$

где φ – коэффициент распределения.

$$K_{\Delta p} = \frac{1}{\frac{1}{4,98 \cdot 10^{-5}} + \frac{649,4}{2,17 \cdot 10^{-6}}} = 3,3 \cdot 10^{-6}$$

Общая высота насадочного слоя:

$$H_{\text{нас}} = \frac{G_{CO_2}}{M_{CO_2} \cdot 0,785 \cdot D^2 \cdot \sigma \cdot K_{\Delta p} \cdot \Delta P_{\text{ср}}} \quad (42)$$

$$H_{\text{нас}} = \frac{76,4}{44 \cdot 0,785 \cdot 2,8^2 \cdot 80 \cdot 3,3 \cdot 10^{-6} \cdot 66,5} = 16 \text{ м}$$

Высота колонны определяется по формуле:

$$H_k = H_{\text{нас}} + h_n + h_b + (n - 1)h_p, \quad (43)$$

где h_n – высота нижней части колонны, м;

h_b – высота верхней части колонны, м;

h_p – высота разрыва между модулями насадки;

n – количество модулей насадки.

$$H_k = 16 + 5 + 2 + (25 - 1)0,1 = 25,4 \text{ м}$$

Вывод: установка перекрестноточных насадочных устройств в абсорбере МДЭА-очистки позволит уменьшить содержание диоксида углерода в очищенном газе до 0,01% масс. Расход абсорбента на предлагаемый процесс меньше на 20 % по сравнению с действующим. Размеры аппарата для МДЭА-очистки с перекрестноточными насадочными устройствами меньше размеров действующей тарельчатой контракции, что позволяет в дальнейшем увеличить производительность стадии абсорбционной очистки.

Таким образом, предлагаемое техническое решение является эффективным. На производстве высота реальной колонны выше, соответственно не потребуются производить существенные изменения конструкции колонны.

Заключение

Объектом исследования представленной бакалаврской работы стала стадия аминовой очистки конвертированного газа от диоксида углерода в производстве аммиака ПАО «ТольяттиАзот».

В работе рассмотрены существующие способы очистки газа от кислых компонентов. Оптимальной технологией является аминовая очистка. В качестве абсорбента целесообразнее всего применение водного раствора МДЭА. Это обуславливается его низкой коррозионной активностью, простотой регенерации, сниженным расходом на абсорбцию по сравнению с моно- и диалконоламинами.

Рассмотрена действующая технология МДЭА очистки на производстве ПАО «ТольяттиАзот».

В качестве способа модернизации существующей технологии предложено использование абсорбера с перекрестноточными насадочными контактными устройствами вместо используемых тарельчатых конструкций.

Результатом применения предложенной модернизации станут:

- Улучшение качества очищенного газа (снижение содержания диоксида углерода до 0,01%) за счет увеличенной площади контактирования газовой фазы с жидкостью.

- Снижение расхода абсорбента на очистку (до 20 %), что связано с возможным увеличением рабочей степени насыщения абсорбента до 0,65 моль/моль.

- Снижение энергозатрат на процесс очистки и регенерации.

Произведены технологические расчеты. В работе представлен материальный и тепловой балансы процесса очистки, на ПАО «ТольяттиАзот». А также рассчитаны основные размеры абсорбера, такие как высота и диаметр. Так как высота реально существующей установки больше, модернизация не потребует большого количества вложений, как материальных, так и финансовых.

Список используемых источников

1. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
2. Контактные устройства «Peton» насадочного типа / Электронный ресурс. URL: <https://www.peton.ru/pages.php?p=160>
3. Кузнецова В.М. Расчет количества абсорбента для очистки углеводородных газов от H_2S и CO_2 раствором МДЭА // Наука через призму времени. - 2019.-№1 (22).
4. Лаврентьев И.А. Анализ применения новых сорбентов в процессах абсорбционной очистки технических и природных газов от сероводорода и углекислого газа / Доклад на семинаре в ОАО «Гипрогазоочистка» 21-23 мая 2001 года. URL: <https://sintez-oka.com/upload/pdfs/publication06.pdf>
5. Мельников Е.Я. Справочник азотчика том 1 / Е. Я. Мельников. – Москва: «Химия», 1967. – 492 с.
6. Мухаметгалиев И.М., Черкасова Е.И., Муллахметова Л.И. Очистка газов от кислых компонентов / Вестник технологического университета. 2017. Т.20, №3
7. Нестеров И.Д., Богатых К.Ф. Разработка и промышленная реализация процесса очистки газа от сероводорода в перекрестноточном насадочном абсорбере на установке висбрекинга гудрона Саратовского НПЗ / Башкирский химический журнал. 2008. Том 15. No 1.
8. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576 с.
9. Пат. 2416458 Российская федерация, МПК В01D 53/14. Абсорбент для очистки газа от сероводорода и углекислого газа/ Фахрутдинов Р.З., Закиев Ф. А. и др.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть». – Оpubл. 20.04.2011 (дата обращения 21.03.2021)

10. Пат. 2430771 Российская федерация, МПК В01D 53/14. Абсорбент для осушки и очистки газа от сероводорода и углекислого газа/ Фахрутдинов Р.З., Закиев Ф. А. и др.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть». – Оpubл. 10.10.2011 (дата обращения 18.03.2021)

11. Пат. RU2624160C1. Способ и установка очистки природного газа от диоксида углерода и сероводорода / Мнушкин И. А. / (дата обращения 02.04.2021)

12. Пат. RU2630085C1. Устройство для абсорбции кислых газов / Курочкин А.В./ (дата обращения 01.04.2021)

13. Постоянный технологический регламент производства аммиака мощностью 450 тыс.тонн в год на отечественном и частично импортном оборудовании. Агрегаты аммиака АМ-76 № 5А, 6А, 7А. ОАО «ТольяттиАзот». – Тольятти, 2011 г.

14. Постоянный технологический регламент «КЕМИКО» – 4Р Книга №1, ОАО «ТольяттиАзот», 2002.

15. Фаизов А.Р. Совершенствование аппаратного оформления фракционирующего оборудования и схем разделения многокомпонентных систем / Автореферат диссертации на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. – Уфа, 2019. - 24 с.

16. Чуракова С.К. Классификация контактных устройств с точки зрения организации контакта фаз/ Чуракова С.К. // Башкирский химический журнал. - Уфа.-т. 18.- No2,- 2011.- С.39-44.

17. Шухтуев Р.А., Чуракова С.К., Маннанов Т.И. Исследование эффективности и энергозатрат в процессах абсорбционной очистки кислых газов / Башкирский химический журнал. 2018. Том 25. No 3.

18. Althuluth M., Peters C.J., Berrouk A.S., Kroon M.C. Separation Selectivity of Various Gases in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3 –Methylimidazolium Tris(pentafluoroethyl) Trifluorophosphate / AIChE Annual Meeting. - November, 2013.

19. Austgen D.M., Rochelle G.T. Ind Eng Chem Res 1991, 30, 543–555.

20. Borhani, Tohid Nejad Ghaffar, Vahid Akbari, Mohammad Kamaruddin Abdul Hamid and Zainuddin Abdul Manan. Rate-based simulation and comparison of various promoters for CO₂ capture in industrial DEA-promoted potassium carbonate absorption unit / *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 22 (2015): 306-316.
21. Camacho F., S'Anchez S., Pacheco R., Dolores la Rubia M. Kinetics of the Reaction of Pure CO₂ with N-Methyldiethanolamine in Aqueous Solutions / *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2008. – Pp. 204-214.
22. Dymont J., Watanasiri S. Acid Gas Cleaning Using Amine Solvents: Validation with Experimental and Plant Data / Aspen Technology, Inc. – 2018. – 20 p.
23. Fahimeh Mirzaei, Ahad Ghaemi. Mass Transfer Modeling of CO₂ Absorption into Blended Aqueous MDEA–PZ Solution / *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*, Vol. 9 (2020), No. 3, pp. 77–101.
24. Haimour N., Sandall O.C. *Chem Eng Sci* 1984, 39(12), 1791–1796.
25. Kidnay A.J. and William R.P. *Fundamentals of Natural Gas Processing* / Vol. 200. - CRC Press, 2006.
26. Luo Xiao, Sen Liu, Hongxia Gao, Huiying Liao, Paitoon Tontiwachwuthikul, and Zhiwu Liang. An improved fast screening method for single and blended amine-based solvents for post-combustion CO₂ capture. *Separation and Purification Technology* 169 (2016): 279-288.
27. Olajire A.A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review // *Energy*. - 2010. - V. 35. - Pp. 2610–2628.
28. Polasek J. Selecting Amines for Sweetening Units. URL: <https://www.bre.com/PDF/Selecting-Amines-for-Sweetening-Units.pdf>
29. Qamar R.A., Mushtaq A., Ullah A. Aspen HYSYS Simulation of CO₂ Capture for the Best Amine Solvent / *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*. – V. 68, Is. 2, 2020. Pp.124-144.
30. Savage D.W., Funk E.W., Astarita G. In *Proceeding of the AIChE Meeting*, Houston, TX, 1981.