

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

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему Модернизация стадии очистки конвертируемого газа от двуокиси
углерода на агрегате синтеза аммиака АМ-76 ПАО Тольяттиазот

Студент

С.С. Явкин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.Н. Шевченко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультант

В.В. Петрова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой к.п.н., доцент М.В. Кравцова

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

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Тема работы: модернизация стадии очистки конвертируемого газа от двуокиси углерода на агрегате синтеза аммиака.

Объект исследования: агрегат синтеза аммиака.

Цель работы: модернизация стадии абсорбции конвертируемого газа от двуокиси углерода.

Для достижения поставленной цели, были поставлены следующие задачи:

1. Проанализировать существующих поглотителей, используемых с целью абсорбции двуокиси углерода.
2. Предложить вариант модернизации стадии абсорбционной очистки конвертированного газа.
3. Произвести расчеты, подтверждающие эффективность предлагаемого решения.

В теоретической части бакалаврской работы рассмотрены физико-химические основы процесса поглощения, химизм и механизм процесса поглощения.

В технологической части проведено аналитический контроль процесса абсорбционной отчистки.

В расчетной части приведены расчеты материального баланса для проектируемой установки.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 Основы процесса абсорбции диоксида углерода алканолaminaми.....	5
1.1 Физико-химические основы процесса	5
1.1.1 Химизм и механизм процесса поглощения.....	6
1.1.2 Кинетика процесса взаимодействия диоксида углерода с МЭА.....	8
1.2 Характеристика применяемых абсорбентов.....	10
2 Анализ технологии синтеза аммиака ПАО «Тольяттиазот».....	12
2.1 Описание технологической схемы	12
2.2 Аналитический контроль процесса абсорбционной очистки.....	18
2.3 Анализ образующихся отходов. Расчет нормативов образования.....	21
2.4 Описание предлагаемой модернизации процесса.....	25
3 Оценка эффективности предлагаемого решения.....	28
3.1 Материальный баланс существующей установки.....	28
3.2 Расчет материального баланса проектируемой установки.....	34
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	36
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	38

ВВЕДЕНИЕ

Аммиак (NH_3) структурной формулой:

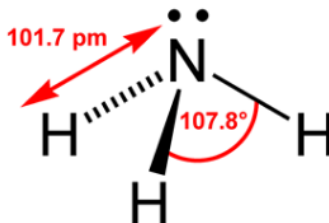


Рисунок 1 – Структурная формула аммиака

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 ОАО «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.

Целью бакалаврской работы является оценка возможности модернизации стадии абсорбции диоксида углерода из конвертированного газа производства аммиака ПАО «Тольяттиазот».

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

1. Изучить физико-химических основ процесса абсорбции диоксида углерода алканолaminaми: химизм, механизм и кинетика процесса.

2. Проанализировать существующих поглотителей, используемых с целью абсорбции двуокиси углерода.

3. Привести описание технологии получения аммиака на производственной площадке ПАО «Тольяттиазот».

4. Рассмотреть образующиеся отходы в процессе синтеза аммиака и рассчитать нормы образования каждого из них.

5. Предложить вариант модернизации стадии абсорбционной очистки конвертированного газа.

6. Произвести расчеты, подтверждающие эффективность предлагаемого решения.

1 Основы процесса абсорбции диоксида углерода алканаминами

1.1 Физико-химические основы процесса

Абсорбция кислых газов алканаминами имеет большое промышленное значение. Первичные, вторичные и третичные амины, такие как моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и метилдиэтаноламин (МДЭА), используются в течение нескольких лет в качестве промышленных поглотителей.

Поскольку высокие температуры поглощения связаны с реакцией образования карбамата, затраты на регенерацию растворителя высоки в случае применения только первичных или вторичных аминов. Другим недостатком является поглощающая способность первичных или вторичных аминов: для поглощения 1 моль диоксида углерода требуется два моля поглотителя.

Преимуществом применения в качестве поглотителя МДЭА является то, что он характеризуется низкой теплотой регенерации, а, следовательно, малыми энергозатратами на восстановление, при этом позволяет извлекать большое количество углекислого газа, в соотношении 1 моль:1 моль = углекислый газ:поглотитель.

Однако, чистый водный МДЭА (третичный амин) не реагирует с диоксидом углерода напрямую, так как не имеет связи N-H, необходимой для образования карбамат-иона с CO_2 . Вместо этого, водный раствор МДЭА способствует гидролизу CO_2 с образованием бикарбоната и протонированного амина.

Проводились исследования, подтверждающие, что добавление первичного или вторичного амина в третичный амин может повысить поглощение CO_2 без изменения параметров очистки. Моделирование и моделирование абсорбционной колонны для поглощения CO_2 в аминную смесь требует информации о кинетике процесса. Critchfield and Rochelle have

исследовали поглощение CO₂ в водных растворах MDEA-MEA в поглотителе с перемешивающими клетками.

1.1.1 Химизм и механизм процесса поглощения

Основная химическая реакция между диоксидом углерода и амином (таким как МЭА) представляет собой реакцию образования карбамата (RNH₂COO) при разрушении цвиттер-иона до основания. Любое основание, присутствующее в растворе, может способствовать реакции депротонации. Вклад каждого основания в общую скорость реакции зависит как от его концентрации, так и от прочности. Хотя вклад в депротонирование цивиттер-иона в водных растворах смешанного алканоламина может происходить из МДЭА, МЭА, OH⁻ или H₂O, основной вклад вносят амины. Лишь в меньшей степени они исходят от гидроксид-иона или воды.

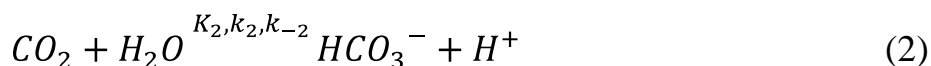
Реакции 5, 6 соответствуют механизму воздействия на диоксидуглерода третичного амина (МДЭА), который, не взаимодействуя с двуокисью углерода напрямую, играет роль катализатора ее гидратации.

Механизм взаимодействия можно описать следующими уравнениями и процессами:

- ионизация воды



- диссоциация растворенного углекислого газа через угольную кислоту



- диссоциация бикарбоната

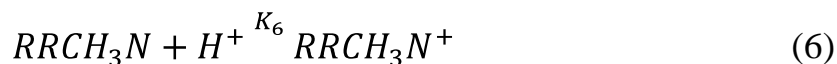


- образование бикарбоната

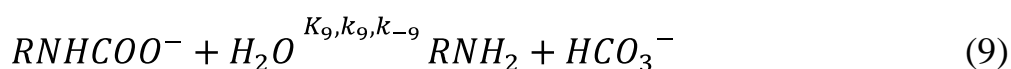
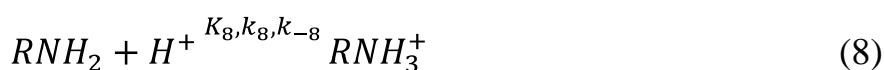


- реакция диоксида углерода с амином:

а) третичный амин



б) первичный амин



Здесь: R –радикал $\cdot CH_2-CH_2OH$;

K_i – константа равновесия;

k_i – коэффициент скорости прямой реакции;

k_{-i} – коэффициент скорости обратной реакции.

Обратимая реакция (9) игнорируется при расчете объемных концентраций вида из-за низкой скорости реакции и короткого времени контакта, типичного для ламинарного движения фаз в абсорбере. Кроме того, реакция (9) не оказывает заметного влияния на модель парожидкостного равновесия (ПЖР) и общую конверсию диоксида углерода в смешанных алканоламиновых системах.

1.1.2 Кинетика процесса взаимодействия диоксида углерода с МЭА

Цвиттер-ионный механизм взаимодействия диоксида углерода с МЭА, представляющий собой формирование комплекса цвиттериона с последующим его депротонированием в основание, можно описать уравнениями (10) и (11), в то время как общая реакция карбаматообразования представлена ранее в уравнении (7).



где В соответствует любому компоненту в растворе, который может выступать в качестве основания для отрыва протона от цвиттер-иона, например: $[RNH_2]$, $[H_2O]$, $[OH^-]$, $[HCO_3^-]$ и $[CO_3^{2-}]$.

Общая скорость реакции диоксида углерода с раствором первичного амина, таким как МЭА, по цвиттер-ионному механизму может быть описана следующей формулой:

$$r_{CO_2} = \frac{[CO_2][RNH_2] - \frac{k_{-1}}{k_{2,MEA}}[RNHCOO^-] \frac{\sum k_{-b}[BH^+]}{\sum k_b[B]}}{\frac{1}{k_{2,MEA}} + \frac{k_{-1}}{k_{2,MEA} \sum k_b[B]}} \quad (12)$$

Для рассматриваемой системы (т.е. МЭА с CO_2) второе слагаемое в числителе обычно считается незначительным при условиях малой абсорбционной нагрузки, и поэтому скорость реакции может быть выражена следующим образом:

$$r_{CO_2-amine} = \frac{[CO_2][MEA]}{\left(\frac{1}{k_{2,MEA}} + \frac{k_{-1}}{k_{2,MEA} \sum k_b[B]} \right)} \quad (13)$$

В результате реакции CO_2 с гидроксильным ионом образуется бикарбонат:



Такая реакция является быстрой и может увеличить перенос массы даже при низкой концентрации гидроксильного иона. Скорость прямой реакции выражается следующим образом:

$$r_{CO_2-OH^-} = k_{OH^-}^* CO_2 OH^- \quad (15)$$

Зависимость констант скоростей процесса взаимодействия диоксида углерода с раствором МЭА от температуры процесса представлена на рис. 1.

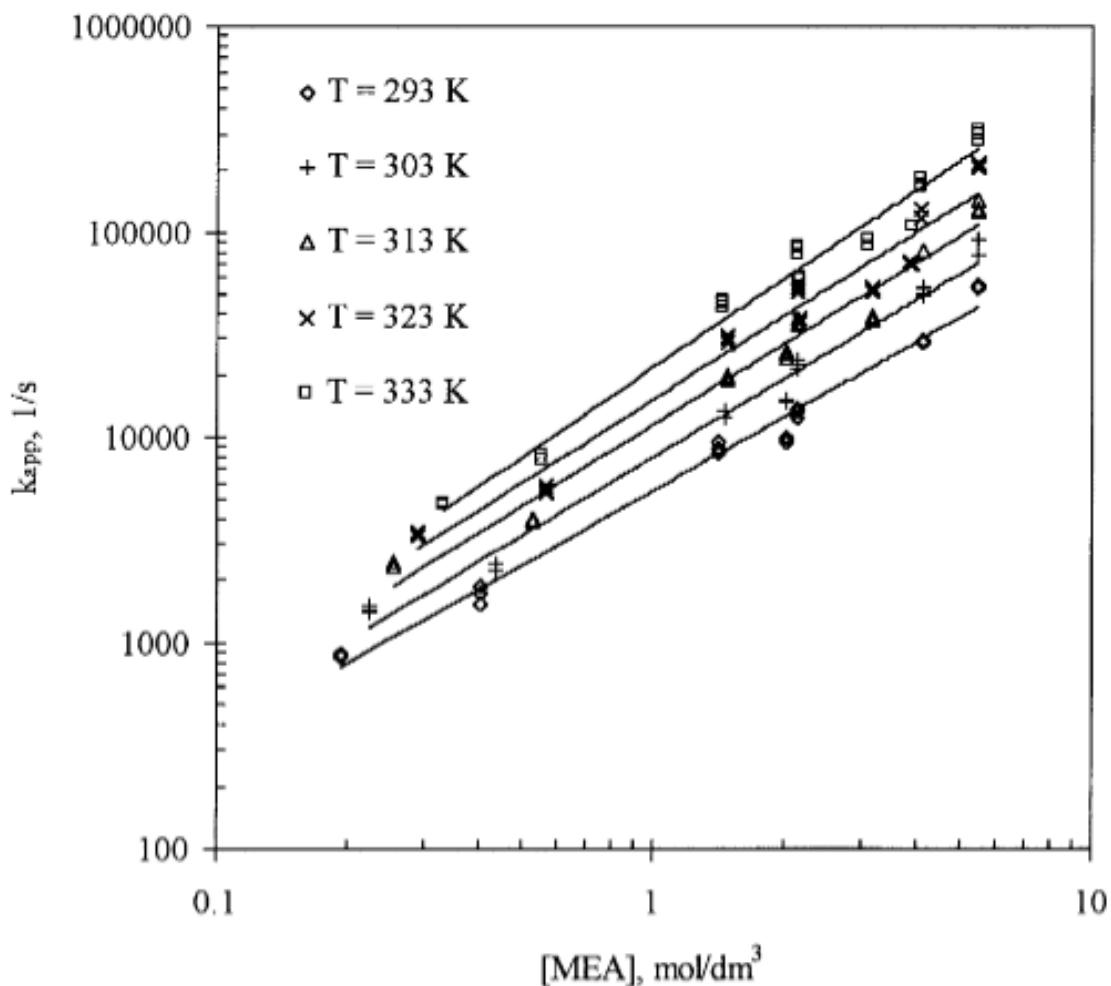


Рисунок 1 – Зависимость константы скорости реакции от концентрации МЭА и температурного режима

1.2 Характеристика применяемых абсорбентов

Самыми распространенными в очистке газов от примесей диоксида углерода являются МЭА, ДЭА и МДЭА.

Во время очищения газа от углекислого газа раствор моноэтаноламина являются коррозионноактивными. Эти и другие неблагоприятные последствия использования МЭА привели к тому, что на сегодняшний день

амин не используют на новых установках, а старые переводят на работу на метилдиэтаноламин. Требования к качеству МЭА представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Требования к качеству МЭА

Показатель:	Норма
1 Массовая доля МЭА, %, не менее	98,8
2. Массовая доля ДЭА, %, не более	0,6
3. Массовая доля воды, %, не более	0,6
4. Цветность, единицы Хазена, не более	50
5 Плотность при 20 °С, г/см ³	1,015-1,018

Диэтаноламин применяют в процессе удаления кислых компонентов. Процесс осуществляется очисткой газа от диоксида углерода, при этом недостатками являются большое количество потраченного тепла на восстановление абсорбента. Из-за высокой насыщенности аминов и высокой температурой в ходе очистки газа скорость разрушения ДЭА $\approx 7\%$ в год, поэтому раствор периодически заменяют или очищают от примесей. Требования к качеству ДЭА представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Требования к качеству ДЭА

Показатель:	Норма
1 Внешний вид	Густая прозрачная вязкая жидкость
2 Массовая доля этаноламинов, %, не менее	98
3 Показатель преломления, в пределах	0,6
4 Внешний вид 50 % об.водного раствора ДЭА	прозрачный
5 Температура кристаллизации, °С, не ниже	25,7

Также для очистки газов от диоксида углерода используют метилдиэтанолмин. Если сравнивать МДЭА и МЭА, то преимущества МДЭА следующие:

- аппараты меньше подвергаются коррозии;
- медленнее разрушается в процессе работы;
- менее энергозатратен в процессе восстановления;

Требование к качеству МДЭА представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Технические характеристики МДЭА

Показатель	Значение
1 Внешний вид	Прозрачная жидкость от бесцветного до желтого цвета
2 Плотность при 20оС, г/см ³	1,036-1,042
3 Цветность, ед. Хазена, не более	-
4. Массовая доля метилдиэтанолamina, %, не менее	98,5
5 Массовая доля примесей, % не более	1,5
6. Массовая доля воды, % не более	-
7 Массовая доля монооксиэтилированного МДЭА, % не более	0,3

2 Анализ технологии синтеза аммиака ПАО «Тольяттиазот»

2.1 Описание технологической схемы

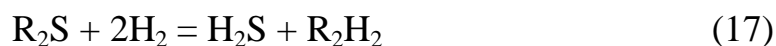
Технологическая схема получения аммиака на ПАО «Тоаз» состоит из следующих стадий:

- 1) стадия компремирования природного газа
- 2) сероочистка;
- 3) паровая конверсия природного газа;
- 4) паровоздушная каталитическая конверсия метана;
- 5) конверсия оксида углерода;
- 6) очистка конвертированного газа от углекислого газа;
- 7) метанирование;
- 8) компремирование азотоводородной смеси;
- 9) синтез аммиака.

На этапе компремирования в природный газ вводится азотоводородная смесь.

Сероочистка проходит в два этапа:

I этап – получение сероводорода гидрированием веществ, содержащих серу, в присутствии алюмокобальтмолибденового катализатора:



где $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

II - этап полученный сероводород поглощается с помощью окиси цинка.

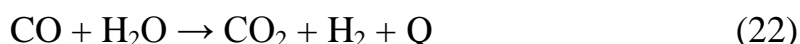
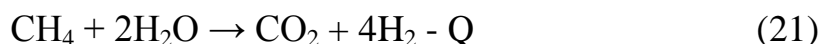
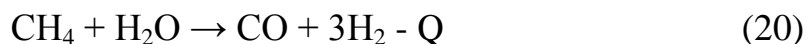
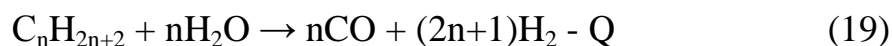


Газовая смесь, с содержанием серы $\leq 0,5 \text{ мг/м}^3$, температурой $\approx 350 \div 390^\circ\text{C}$ и давлением $\leq 3,7 \text{ МПа}$ подается в печь поз. 107 на конверсию метана.

Газовая смесь перемешивается с водяным паром в соотношении пар : природный газ - $3,6 \div 4,0 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

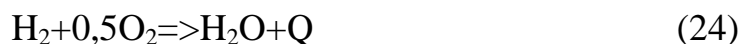
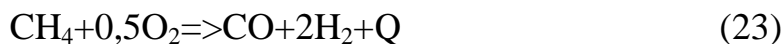
Нагреваемая данная смесь размещается в реакционные трубы, которые располагаются в радиантной камере трубчатой печи поз. 107.

Процесс конверсии смеси углеводородов (природного газа) происходит в реакционных трубах при наличии никелевых катализаторов, с температурой, которая на выходе составляет $760 \div 830^\circ\text{C}$ при объемной скорости 1790 час^{-1} с паром по реакциям:



Требуемое тепло, нужное для осуществления конверсии метана, в камере радиации подается к трубам из-за сжигания в потолочных горелках печи топливного газа.

Паровоздушная каталитическая конверсия проходит в условиях давление $\leq 3,2 \text{ МПа}$ (32 кгс/см^2), температура $\leq 1010^\circ\text{C}$, при объемной скорости $\approx 3900 \text{ час}^{-1}$ по реакциям:



Парогазовая смесь, подвергаясь конвертированию, после конвертора метана поз. 110 подается на охлаждение двумя потоками в котел-утилизатор поз.111 А, Б до температуры $\approx 380 \div 480^\circ\text{C}$. Дальнейшее охлаждение

проходит в котле-утилизаторе II ступени поз. 112 до $\approx 330 \div 380$ °С. Далее смесь направляется на 5 этап процесса.

Конверсия оксида углерода представлена в виде реакции:



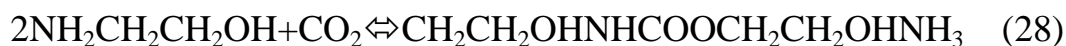
и протекает в два этапа:

I этап на Fe-Cr катализаторе;

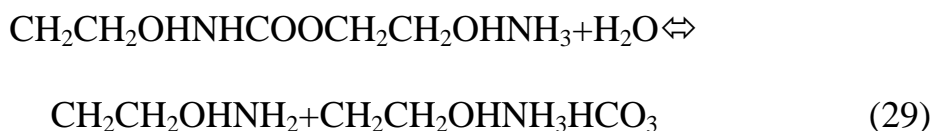
II этап Zn-Cr-Al катализаторе.

Очищение конвертированного газа от двуокси углерода с помощью раствора основано на данных основных уравнений:

На первом этапе, где $\alpha < 0,5$ моль CO_2 / моль МЭА, получается преимущественно карбаматмоноэтаноламмония:



Карбамат гидролизуется по достаточно медленной реакции, где одновременно получается бикарбонат и молекула свободного моноэтаноламина, повторно идущая в реакцию:



В конечном результате, при достижении $\alpha > 0,5$ моль CO_2 /моль МЭА реакция имеет общий вид:



Проектом взята степень карбонизации насыщенного раствора МЭА- для среднегодовых условий 0,67 моль CO_2 / моль МЭА. При уменьшении температуры восстановленного раствора менее 40 °С (зимний период) может достигнуть степени карбонизации 0,7 – 0,72 моль CO_2 / моль МЭА.

Конвертированный газ от CO_2 очищается раствором моноэтаноламина с концентрацией $16 \div 18 \%$ по схеме с двумя потоками с восстановлением раствора в регенераторах-рекуператорах.

Газ, давлением $\leq 2,8 \text{ МПа}$ (28 кгс/см^2) и температурой $\leq 50 \text{ }^\circ\text{C}$ отправляется в абсорбер поз. 301, который орошается раствором МЭА $16 \div 18 \%$ при температуре $35 \div 42 \text{ }^\circ\text{C}$.

Процесс абсорбция CO_2 протекает в абсорбере с высокослойными многосливными ситчатыми тарелками.

Согласно схемы с двумя потоками абсорбер имеет нижнюю и верхнюю секцию.

В начале конвертированный газ проходит верхнюю секцию, затем нижнюю, в результате $\text{CO}_2 \leq 0,03 \%$.

В верхней части абсорбера происходит тонкая очистка газа, орошением сильно восстановленным потоком II. Затем раствор принимается нижней секцией, которая эксплуатируется для более грубой очистки газа, смешиваясь с I потоком регенератора.

Сильный раствор поступает из нижней секции абсорбера на агрегат с наличием CO_2 $90 \div 105 \text{ г/л}$ и с температурой примерно $47 \div 65 \text{ }^\circ\text{C}$ и приступает к процессу регенерации.

В ходе регенерации раствора, реакция протекает в 2-х параллельно работающих регенераторах-рекуператорах поз. 303 А, Б.

Верхняя секция регенератора-рекуператора (тарелки №10 \div 31) ситчатые тарелки №12 \div 30 имеют U-образные теплообменные трубки, для передачи тепла горячего регенерированного раствора МЭА насыщенному раствору.

В данной секции идет десорбция CO_2 из всего состава насыщенного раствора, который поступает в регенератор-рекуператор, до достижения содержания CO_2 $50 \div 58 \text{ г/л}$.

После чего раствор в каждом регенераторе-рекуператоре идет на разделение на два примерно равных потока.

Первый поток является грубо регенерированным и при температуре около $115 \div 120$ °С поступает из верхней части регенераторов-рекуператоров, соединяется в коллекторе от двух аппаратов. Раствор с использованием насоса поз. 317 проходя через встроенные элементы регенераторов-рекуператоров по тарелкам вверх и тем самым охлаждается до $60 \div 70$ °С.

Последующее охлаждение I потока идет в холодильнике при помощи воздуха поз.313 с дополнительным охлаждением до $35 \div 42$ °С части потока в теплообменнике 313 А благодаря речной воде, которая поступает из ХВО.

Следом восстановленный раствор направляется в емкость поз. 325 откуда насосом поз. 315 идет на орошение нижней секции абсорбера.

В нижнюю секцию второй поток идет по переливным устройствам, которые находятся внутри регенератора рекуператора поз.303 А, Б для большей регенерации. Заключительная часть десорбции CO_2 из раствора протекает в ходе кипячения его в выносных газовых кипятыльниках поз. 306 А, Б и паровом кипятыльнике поз. 307 до содержания CO_2 $16 \div 21$ г/л.

Второй поток, являющийся глубоко регенерированным, выводится из нижней секции регенераторов-рекуператоров с температурой $125 \div 130$ °С, объединяется от двух аппаратов в коллекторе и насосом поз. 316 перекачивается с помощью встроенных теплообменных элементов регенераторов-рекуператоров поз. 303 А, Б, в которых, как и в первом потоке, охлаждается до $60 \div 70$ °С.

Следующее охлаждение восстановленного раствора II потока образуется в воздушном холодильнике поз.312 со вспомогательным охлаждением до $35 \div 42$ °С в теплообменниках поз. 312 А при помощи речной воды, подающейся из ХВО.

Далее регенерированный раствор поступает в емкость поз. 320, из которого с помощью насоса поз. 314 перекачивается для орошения верхней секции абсорбера.

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

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 МЭА, 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.

Содержание окиси углерода в смеси ≤ 0,65 %, а двуокиси углерода ≤ 300 млн. долей.

Затем проходит стадия метанирования.

Реакции метанирования:



Очищенная от окислов углерода азотоводородная смесь при давлении 2,35 ÷ 2,45 МПа (23,5 ÷ 24,5 кгс/см²) и температуры 41 ÷ 45 °С пройдя сепаратор поз. 505 направляется в компрессор поз.К- 401. Состав газа может иметь отклонения в небольших пределах, в сторону увеличения или уменьшения по содержанию H₂, N₂, NH₃ и инертнов (Ач, CH₄). Содержание СО и СО₂ в сторону увеличения недопустимо, т.к. может привести к

образованию карбонатных солей, отложение которых в проточной части компрессора приводит к дебалансу ротора и как следствие, к повышенной вибрации.

Последовательно пройдя четыре полки с катализатором, в условиях давление ≤ 32 МПа (320 кгс/см^2), объемная скорость 17900 час^{-1} и температура $\leq 530^\circ\text{C}$ из азотоводородной смеси образуется аммиак по реакции:



2.2 Аналитический контроль процесса абсорбционной очистки

План аналитического контроля представлен в табл. 4.

Таблица 4 – Аналитический контроль процесса

№	Наименование стадии процесса места отбора пробы	Что контролируется	Частота контроля	Нормы и технические показатели	Методы испытания	Кто контролирует
1	2	3	4	5	6	7
1	Абсорбер CO ₂	Газ из верхней части абсорбера	1 раз в неделю	CO ₂ - н/б 500 ppm	Хроматографически	лаборант
2	Трубопровод насыщенного раствора после абсорбера (18 дюйм.RSO - 401)	Насыщенный раствор		Общ. K ₂ CO ₃ F _c - 0,89 - 0,9	Потенциометрически	лаборант
3	Регенератор CO ₂	SC (1 - 4) Газ в верхней части регенератора Для агр. № 2: Газ в верхней части реген-ра: «чистая» фракц. «грязн.» фракц.	1 раз в сутки 1 раз в сутки	CO ₂ - н/м 98 % горючие - н/б 1,2 % H ₂ S - до 1 мг/м ³ CO ₂ н/м - 99,95% горючие - н/б 0,02% H ₂ S - до 1 мг/м ³ . горючие - н/б 5%	Хроматографически Фотоколориметрически Фотоколориметрически Хроматографич. Фотоколориметрически	лаборант лаборант

Продолжение таблицы 4

4	Трубопровод полубедного раствора 18 дюйм. SLSO - 402а	Полубедный раствор	<p>1 раз в сутки (п.п. 1 - 3)</p> <p>1 раз в неделю - п. 4</p> <p>3 раза в неделю - п.5,6,7</p> <p>2 раза в неделю</p> <p>1 раз в месяц - п.9,10</p>	<p>1. Общ. K_2CO_3 - 19 - 30 %</p> <p>2. F_c - н/б 0,48</p> <p>3. Вспенивание до 10 см</p> <p>4. ДЭА - 1,7 - 3,5 %</p> <p>5. V_2O_5 - н/м 0,4 %</p> <p>6. Fe - н/б 100 ppm</p> <p>7. $V^{+5} : V^{+4} = 1 : 3.0$</p> <p>8. Cl общ. - н/б 15 мг/л</p> <p>9. HCOOH - н/б 4 г/л</p> <p>10. Смола - н/б 3 г/л</p>	<p>Потенциметрически</p> <p>Фотоколориметр.</p> <p>Фотоколориметр.</p> <p>Фотоколориметр.</p> <p>с предварительной отгонкой</p>	лаборант
5	Трубопровод бедного раствора	Бедный раствор	<p>1 раз в сутки - п.1,2,3</p> <p>1 раз в неделю - п.4</p>	<p>1. Общ. K_2CO_3 - 24 - 30 %</p> <p>2. F_c - фактор конверсии н/б 0,3</p> <p>3. Вспенивание до 10 см</p> <p>4. ДЭА - 2.0 - 3.5 %</p>	<p>Потенциметрич</p> <p>Потенциметрич</p>	лаборант

2.3 Анализ образующихся отходов. Расчет нормативов образования

От производственной деятельности образуются следующие виды отходов:

Катализатор для гидрирования органических соединений серы (алюмокобальтмолибденовый) на стадии сероочистки природного газа;

Цинковый поглотитель сернистых соединений – на стадии сероочистки природного газа;

Никелевый катализатор с первой ступени конверсии природного газа;

Катализаторы никелевый и алюмохромовый термостойкий, использующиеся на второй ступени конверсии природного газа;

Железохромовый среднетемпературный катализатор с первой стадии конверсии окиси углерода;

Алюмоцинкмедный низкотемпературный катализатор со второй стадии конверсии окиси углерода.

Никелевый катализатор метанирования;

Железный катализатор со стадии синтеза аммиака;

Уголь активированный из отделения очистки газов от углекислого газа;

Силикагель из башен осушки воздуха;

Кубовый остаток из смоловыделителя отделения МЭА-очистки.

Класс опасности отходов и источники его образования представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Отходы производства

№ п/п	Наименование отхода	Код отхода по ФККО	Класс опасности*	Источник образования
1	2	3	4	5
1	Алюмокобальтмолибденовый катализатор	4 41 003 02 49 3	3	Стадия сероочистки природного газа
2	Цинковый поглотитель сернистых соединений	4 41 005 05 49 3	3	Стадия сероочистки природного газа
3	Никелевый катализатор	3 10 101 25 40 4	3	Конверсия метана (I ступень)
4	Никелевый катализатор	3 10 101 21 40 3	3	Конверсия метана (II ступень)
5	Алюмохромовый термостойкий катализатор	4 41 004 31 33 3	3	Конверсия метана (II ступень)
6	Железохромовый катализатор	4 41 004 06 49 3	3	Конверсия окиси углерода (I ступень)
7	Алюмоцинкмедный катализатор	4 41 009 51 49 3	3	Конверсия окиси углерода (II ступень)
8	Никелевый катализатор	4 41 002 04 49 3	3	Стадия метанирования
9	Железный катализатор	4 41 902 01 49 4	4	Стадия синтеза аммиака
10	Уголь активированный	3 14 143 11 49 4	4	Стадия очистки газа от CO ₂
11	Силикагель	3 13 012 12 29 3	3	Из башен осушки воздуха
12	Кубовый остаток из смолы выделителя	3 10 101 01 39 2	2	Из отделения МЭА-очистки
13	Углекислый газ "чистая фракция" CO ₂ не менее 99,97% об. (H ₂ +CO+CH ₄) не более 0,02% об.	3 13 012 12 29 3	4	Стадия очистки конвертированного газа от двуокиси углерода

Норматив образования отходов, в среднем за год, определяется по формуле (38):

$$ПН_0 = Н_0 \cdot Q, \quad (34)$$

где $ПН_0$ – предлагаемый норматив образования отходов в среднем за год, т (м³);

$Н_0$ – норматив образования отходов, т/единицу выпускаемой продукции по данным регламента [4];

Q – предлагаемый годовой объем выпускаемой продукции, т/год.

1. Алюмокобальтмолибденовый катализатор

$$\text{ПН}^{\text{АК}}_0 = 0,017 \cdot 450000 = 7650 \text{ т/г}$$

2. Цинковый поглотитель

$$\text{ПН}^{\text{ЦП}}_0 = 0,27 \cdot 450000 = 121500 \frac{\text{кг}}{\text{г}} = 121,5 \text{ т/г}$$

3. Никелевый катализатор паровой конверсии метана

$$\text{ПН}^{\text{НК}^1}_0 = 0,015 \cdot 450000 = 6750 \frac{\text{кг}}{\text{г}} = 6,75 \text{ т/г}$$

4. Никелевый катализатор паровоздушной конверсии метана

$$\text{ПН}^{\text{НК}^2}_0 = 0,021 \cdot 450000 = 9450 \frac{\text{кг}}{\text{г}} = 9,45 \text{ т/г}$$

5. Алюмохромовый термостойкий катализатор

$$\text{ПН}^{\text{АХК}}_0 = 0,004 \cdot 450000 = 1800 \frac{\text{кг}}{\text{г}} = 1,8 \text{ т/г}$$

6. Железохромовый катализатор

$$\text{ПН}^{\text{ЖХК}}_0 = 0,095 \cdot 450000 = 42750 \frac{\text{кг}}{\text{г}} = 45,75 \text{ т/г}$$

7. Алюмоцинкмедный катализатор

$$\text{ПН}^{\text{АЦМ}}_0 = 0,08 \cdot 450000 = 36000 \frac{\text{кг}}{\text{г}} = 36 \text{ т/г}$$

8. Никелевый катализатор метанирования

$$\text{ПН}^{\text{НК}^{\text{23}}}_0 = 0,018 \cdot 450000 = 8100 \frac{\text{кг}}{\text{г}} = 8,1 \text{ т/г}$$

9. Железный катализатор

$$\text{ПН}^{\text{ЖК}}_0 = 0,034 \cdot 450000 = 15300 \frac{\text{кг}}{\text{г}} = 15,3 \text{ т/г}$$

10. Уголь активированный

$$ПН^{УК}_0 = 0,063 \cdot 450000 = 28350 \frac{КГ}{Г} = 28,35 \text{ т/Г}$$

11. Силикагель

$$ПН^{УК}_0 = 0,01 \cdot 450000 = 4500 \frac{КГ}{Г} = 4,5 \text{ т/Г}$$

12 Кубовый остаток из смолы выделителя

$$ПН^{КО}_0 = 0,03 \cdot 450000 = 13500 \frac{КГ}{Г} = 13,5 \text{ т/Г}$$

13 Диоксид углерода

$$ПН^{CO2}_0 = 0,96 \cdot 450000 = 432000 \text{ т/Г}$$

Таким образом, на стадии очистки конвертированного газа от двуокиси углерода происходит образование двух видов отходов – кубового остатка смолы выделителя и «чистой» фракции углекислого газа.

Результаты расчета сведены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты расчета норматива образования отхода

Наименование отхода	H_0 , кг/т	Q , т/г	PH_0 , т/г
Алюмокобальтмолибденовый катализатор	0,017	450000	7,65
Цинковый поглотитель сернистых соединений	0,27		121,5
Никелевый катализатор	0,015		6,75
Никелевый катализатор	0,021		9,45
Алюмохромовый термостойкий катализатор	0,004		1,8
Железохромовый катализатор	0,095		42,75
Алюмоцинкмедный катализатор	0,08		
Никелевый катализатор	0,018	8,1	
Железный катализатор	0,034	15,3	
Уголь активированный	0,063	28,35	
Силикагель	0,01	4,5	
Кубовый остаток из смоловыделителя	0,03	13,5	
Углекислы газ	960	432000	
ИТОГО:			432295,65

2.4 Описание предлагаемой модернизации процесса

В качестве абсорбента для очистки газов может быть использован состав на основе алканоламина, тетрагидротиофена и воды. В качестве алканоламина на практике применяются диизопропаноламин (ДИПА) или диэтанолламин (ДЭА). Абсорбент имеет следующий состав (мас.%):

алканоламин - 30,

тетрагидротиофен - 64,

вода – б.

Недостатком данного абсорбента является преждевременное разгазирование раствора, приводящее к образованию газовых пробок, гидравлическим ударам и вспениванию.

В промышленности распространено применение абсорбента на основе метилдиэтанолamina (МДЭА), алкиловых эфиров полиэтиленгликолей и воды. Абсорбент имеет следующий состав. (мас.%): МДЭА - 40-45, алкиловые эфиры полиэтиленгликолей - 50-55, вода - 0-5.

Недостатком данного абсорбента является повышенная растворимость в нем углеводородов.

Также может применяться состав на основе 20% моноэтаноламина, 75% диэтиленгликоля и 5% воды (по массе). Такой абсорбент позволяет объединить процессы осушки и очистки газа.

Недостатками данного абсорбента являются низкая поглотительная способность по отношению к углекислому газу, низкая термическая стабильность МЭА, большие потери МЭА от испарения, высокое содержание остаточной влаги в очищаемом газе.

В качестве оптимизации процесса очистки конвертированного газа от углекислого предлагается использование состава, описанного в патенте номер 2430771 [15].

Описанный абсорбент содержит диэтиленгликоль, воду и один из следующих алканолэтилендиаминов - моноизопропанолэтилендиамин, диизопропанолэтилендиамин, моноэтаноламин, диэтаноламин - при следующем соотношении компонентов, мас.%:

алканолэтилендиамин 20-30;

диэтиленгликоль 65-75;

вода - остальное

Согласно результатам испытаний алканолэтилендиамины обладают повышенной поглотительной способностью по отношению к углекислому газу в сравнении с моноэтаноламином. Так, например, при применении абсорбента, состоящего из 20%(масс.) моноэтаноэтилендиамина, 75% диэтиленгликоля и 5% воды поглотительная способность реагента по отношению к углекислому газу - 15,21 мл углекислого газа/мл реагента. При этом глубина абсорбции 99,99%.

Также водно-диэтиленгликолевые растворы алканолэтилендиаминов позволяют осушать газы до остаточного содержания влаги в очищенном и осушенном газе 0,0051-0,0076 г влаги/л газа.

Результатом применения такого адсорбента станет:

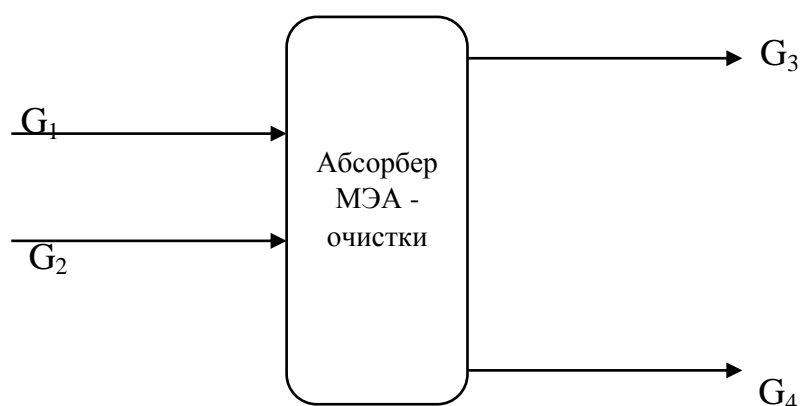
- снижение расхода абсорбента на стадию очистки;
- уменьшение содержания углекислого газа в составе очищенного конвертированного газа;
- снижение расхода водорода на стадию метанирования за счет уменьшения количества углекислого газа в конвертированном газе;
- снижение затрат на стадию регенерации раствора абсорбента за счет уменьшения его расхода, а также снижения содержания растворенных в нем компонентов конвертированного газа.

3 Оценка эффективности предлагаемого решения

Для оценки эффективности предлагаемого решения произведем расчеты материальных балансов для существующей и проектируемой установок.

3.1 Материальный баланс существующей установки

Схема материальных потоков абсорбции диоксида углерода из конвертированного газа с помощью МЭА представлена на рисунке 2.



G_1 – конвертированный газ с высоким содержанием диоксида углерода;
 G_2 – 18% раствор МЭА; G_3 – очищенный газ; G_4 – раствор МЭА на регенерацию

Рисунок 2 – Схема материальных потоков абсорбера

Исходные данные к расчету:

1. Производительность абсорбера по конвертированному газу составляет $215000 \text{ м}^3/\text{ч}$;
2. Состав сухого газа до очистки и после представлен в таблице 5;
3. Количество влаги в исходном и очищенном газе составляет 0,3 % об.;
4. Количество МЭА на очистку устанавливается из соотношения 0,7 моль CO_2 / 1 моль МЭА;
5. Содержание МЭА в растворе 18% мас.

Таблица 7 – Состав газовых потоков

Компонент	Содержание, % об.	
	Поток G ₁	Поток G ₃
CO	17,41	0,02
CO	0,49	0,59
H ₂	61,55	74,51
N ₂	20,27	24,54
CH ₄	0,28	0,34

Количество влаги в составе потока G1:

$$V_{H_2O}^1 = \varphi_{H_2O}^1 \cdot V_1, \quad (35)$$

где $V_{H_2O}^1$ – объемный расход воды в составе концентрированного газа;

$\varphi_{H_2O}^1$ – объемная доля воды в потоке G1;

V_1 – объемный расход потока G1.

$$V_{H_2O}^1 = 215000 \cdot \frac{0,3\%}{100\%} = 645 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Массовый расход воды:

$$G_{H_2O}^1 = V_{H_2O}^1 \cdot \rho_{H_2O}, \quad (36)$$

где $\rho_{H_2O} = 0,597 \text{ кг/м}^3$ – плотность водяного пара при температуре очистки.

$$G_{H_2O}^1 = 645 \cdot 0,597 = 385,065 \text{ кг/ч}$$

Мольный расход:

$$g_{H_2O}^1 = \frac{G_{H_2O}^1}{M_{H_2O}}, \quad (37)$$

где M_{H_2O} – молярная масса воды, кг/кмоль.

$$g_{H_2O}^1 = \frac{385,065}{18} = 21,393 \text{ кмоль/ч}$$

Количество сухого газа (СГ) в составе потока G1:

$$V_{СГ}^1 = V_1 - V_{H_2O}^1 \quad (38)$$

$$V_{СГ}^1 = 215000 - 645 = 214355 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$$

Объемный расход компонента газовой смеси рассчитывается по формуле:

$$V_i^{CG} = V_{CG}^1 \cdot \varphi_i^{CG}, \quad (39)$$

где φ_i^{CG} – объемная доля i -го компонента в составе сухого газа

Мольный расход компонента:

$$g_i^{CG} = \frac{V_i^{CG}}{V_m} \quad (40)$$

Результаты расчета сведены в таблицу 8.

Таблица 8 – Состав сухого газа потока G1

Компонент	% об.	м ³ /ч	кмоль/ч	кмоль/кг	кг/ч
CO ₂	17,41	37319,21	1666,04	44	73305,76
CO	0,49	1050,34	46,89	28	1312,92
H ₂	61,55	131935,50	5889,98	2	11779,96
N ₂	20,27	43449,76	1939,72	28	54312,16
CH ₄	0,28	600,19	26,79	16	428,64
ИТОГО:		214355,00	9569,42		141139,44

Расчет количества раствора МЭА на очистку:

$$g_{MЭА}^2 = g_{CO_2}^{CG} / 0,7 \quad (41)$$

$$g_{MЭА}^2 = \frac{1666,04}{0,7} = 2380,057 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{MЭА}^2 = 2380,057 \cdot 61 = 145183,477 \text{ кг/ч}$$

Количество воды в составе 18% раствора:

$$G_{H_2O}^2 = \frac{(100-18) \cdot G_{MЭА}^2}{18} \quad (42)$$

$$G_{H_2O}^2 = \frac{82 \cdot 145183,477}{18} = 661391,395 \text{ кг/ч}$$

Расчет состава очищенного газа сведен в таблицу 9.

Таблица 9 – Состав очищенного газа

Компонент	% об.	кмоль/ч	кмоль/кг	кг/ч
CO ₂	0,02	1,58	28	69,52
CO	0,59	46,77	44	1309,56
H ₂	74,51	5889,98	2	11779,96
N ₂	24,54	1939,72	28	54312,16
CH ₄	0,34	26,79	16	428,64
ИТОГО:	100,00	7904,84		67899,84

Количество воды в очищенном газе:

$$g_{H_2O}^3 = g_{CG}^3 \cdot \frac{0,3\%}{99,7\%} \quad (43)$$

$$g_{H_2O}^3 = 7904,84 \cdot \frac{0,3\%}{99,7\%} = 23,786 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{H_2O}^3 = 23,786 \cdot 18 = 428,148 \text{ кг/ч}$$

5 Количество и состав покидающего абсорбер МЭА

$$G_4 = G_1 + G_2 - G_3 \quad (44)$$

$$G_4 = 385,065 + 141139,44 + 145183,477 + 661391,395 \\ - 67899,84 + 428,148 = 879771,389 \text{ кг/ч}$$

Количество МЭА в составе абсорбента в течение процесса не меняется.

Количество углекислого газа, перешедшего в раствор МЭА:

$$G^4_{CO_2} = G^1_{CO_2} - G^2_{CO_2} \quad (45)$$

$$G^4_{CO_2} = 73305,76 - 69,52 = 73236,24 \text{ кг/ч}$$

Аналогичным образом рассчитываем все компоненты, чья масса отличается от исходной.

Результаты расчета представлена в таблице 10.

Таблица 10 – Состав раствора МЭА на выходе из абсорбера

Компонент	кг/ч	кмоль/ч	% мас.
CO ₂	73236,24	1664,46	4,08
CO	3,36	0,12	0,00
МЭА	145183,48	2380,06	5,84
Вода	661348,31	36741,57	90,08
Итого:	879771,39	40786,21	100,00

Материальный баланс процесса сведен в таблицу 11.

Таблица 11 – Материальный баланс существующего абсорбера

	кг/ч	кмоль/ч	% мас.		кг/ч	кмоль/ч	% мас.
- Исходный газ				- очищенный газ			
CO ₂	73305,76	1666,04	51,80	CO ₂	69,52	1,58	0,10
CO	1312,92	46,89	0,93	CO	1309,56	46,77	1,92
H ₂	11779,96	5889,98	8,32	H ₂	11779,96	5889,98	17,24
N ₂	54312,16	1939,72	38,38	N ₂	54312,16	1939,72	79,49
CH ₄	428,64	26,79	0,30	CH ₄	428,64	26,79	0,63
H ₂ O	385,07	21,39	0,27	H ₂ O	428,15	23,786	0,63
- Раствор МЭА				- Раствор МЭА н регенерацию			
МЭА	145183,48	2380,06	18,00	CO ₂	73236,24	1664,46	4,08
Вода	661391,40	36743,97	82,00	CO	3,36	0,12	0,00
				МЭА	145183,48	2380,06	5,84
				Вода	661348,31	36741,57	90,08
ИТОГО:	948099,38	48714,84		ИТОГО:	948099,38	48714,836	100

3.2 Расчет материального баланса проектируемой установки

Исходные данные к расчету:

1. Глубина абсорбции по углекислому газу 99,99%;
2. Поглотительная способность предлагаемого абсорбента в 2 раза выше, чем у прототипа;
3. Состав абсорбента:

моноэтанолаэтилендиамин	20
диэтиленгликоль	75;
вода	5

4. Снижение содержания влаги в конвертированном газе протекает на 90%.

1. Количество абсорбента, подаваемого на очистку:

$$G'_2 = G_2/2 \quad (46)$$

$$G'_2 = \frac{806574,88}{2} = 403287,44 \text{ кг/ч}$$

2. Количество влаги в очищенном газе:

$$G_{H_2O}^3 = \frac{100 - 90}{100} \cdot 385,07 = 38,507 \text{ кг/ч}$$

3. Количество диоксида углерода в очищенной газе:

$$G_{CO_2}^2 = \frac{100 - 99,99}{100} \cdot 73305,76 = 7,33 \text{ кг/ч}$$

На основании полученных данных составляем материальный баланс проектируемой установки (таблица 12).

Таблица 12 – Материальный баланс существующего абсорбера

	кг/ч	кмоль/ч	% мас.		кг/ч	кмоль/ч	% мас.
- Исходный газ				- очищенный газ			
CO ₂	73305,76	1666,04	51,80	CO ₂	7,33	1,58	0,01
CO	1312,92	46,89	0,93	CO	1309,56	46,77	1,93
H ₂	11779,96	5889,98	8,32	H ₂	11779,96	5889,98	17,36
N ₂	54312,16	1939,72	38,38	N ₂	54312,16	1939,72	80,02
CH ₄	428,64	26,79	0,30	CH ₄	428,64	26,79	0,63
H ₂ O	385,07	21,39	0,27	H ₂ O	38,507	23,786	0,06
- Раствор МЭЭДА				- Раствор МЭЭДА н регенерацию			
МЭЭДА	80657,49	798,59	20	CO ₂	73298,43	1665,87	15,37
ДЭГ	302465,58	2853,45	75	CO	3,36	0,12	0,00
Вода	20164,37	1120,24	5	МЭЭДА	80657,49	798,59	16,91
				ДЭГ	302465,58	2853,45	63,42
				Вода	20510,93	1139,50	4,30
ИТОГО:	544811,95	14363,09	100	ИТОГО:	544811,95	14386,15	100

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы и результаты представленной бакалаврской работы:

1. Изучены теоретические основы процесса абсорбционной очистки конвертированного газа от диоксида углерода с помощью алканоламинов, в т.ч. химизм, механизм и кинетические закономерности процесса.

2. Рассмотрены применяемые в промышленности абсорбенты на основе алканоламинов. Определено, что применяемый на производстве ПАО «Тольяттиазот» раствор МЭА обладает рядом отрицательных свойств, в числе которых низкая поглотительная способность, быстрая окисляемость на воздухе и повышенная коррозионная активность, которая требует ввода ингибиторов в состав раствора (например, пятиокись ванадия).

3. Проведен анализ реализованной на производственной площадке ОАО «Тольяттиазот» технологии синтеза аммиака. Рассмотрены образующиеся в процессе синтеза отходы и рассчитаны нормативы их образования. Выяснено, что стадия абсорбционной очистки конвертированного газа связана с образованием двух видов отходов – смолы со стадии регенерации раствора МЭА, и «чистого» углекислого газа, сбрасываемого в атмосферу.

4. Предложен способ модернизации стадии селективной очистки конвертированного газа с помощью алканоламинов путем замены абсорбента. В качестве поглотителя двуоксида углерода в работе предлагается использовать следующий состав: 20%(масс.) моноэтанолэтилендиамина, 75% диэтиленгликоля и 5% воды.

Результатом применения, предлагаемого в работе поглотителя на производстве аммиака станет:

- снижение количества углекислого газа в конвертированном газе, а, следовательно, снижение количества водорода на стадию метанирования;
- снижение расхода абсорбента на стадию очистки за счет повышенной поглотительной способности по сравнению с раствором МЭА;

- повышение срока службы технологического оборудования за счет пониженной коррозионной активности;

- снижение затрат на ингибитор коррозии;

- уменьшение количества отходов производства за счет сниженной по сравнению с раствором МЭА реакционной способностью, и, вследствие чего, меньшим количеством смолы.

Все вышесказанное подтверждает эффективность предлагаемого способа модернизации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kohl, A.; Nielsen, R. Gas Purification, 5th ed.; Gulf Publishing Company: Houston, TX, 1997.
2. Versteeg, G. F.; Van Swaaij, W. P. M. On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and nonaqueous solutions. I. Primary and secondary amines. Chem. Eng. Sci. 1988, 43 (3), 573-585.
3. Rinker, E. B.; Ashour, S. S.; Al-Ghawas, H. A.; Sandall, O. C. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of diethanolamine and methyldiethanolamine. Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 4346-4356.
4. Xiao, J.; Li, C.-W.; Li, M.-H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + 2-amino-2-methyl-1-propanol. Chem. Eng. Sci. 2000, 55 (1), 161-175.
5. Horng, S.-Y.; Li, M.-H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + triethanolamine. Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 257-266.
6. Zhang, X.; Zhang, C.-F.; Liu, Y. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solution of methyldiethanolamine blended with diethanolamine Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 1135-1141.
7. Liao, C.-H.; Li, M.-H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + N-methyldiethanolamine. Chem. Eng. Sci. 2002, 57 (21), 4569-4582.
8. Astarita, G.; Savage, D.; Bisio, A. Gas Treating with Chemical Solvents; John Wiley & Sons: New York, 1983.
9. Aboudheir, A.; Tontiwachwuthikul, P.; Chakma, A.; Idem, R. Kinetics of reactive absorption of carbon dioxide in high CO₂-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions. Chem. Eng. Sci. 2003, 58 (23), 5195-5210.
10. Aboudheir, Ahmed; Tontiwachwuthikul, P.; Chakma, A.; Idem, R. A Novel Design for the Nozzle of the Laminar Jet Absorber. Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 2568-2574.

11. N. Ramachandran, A. Aboudheir, R.Idem, and P. Tontiwachwuthikul. Kinetics of the Absorption of CO₂ into Mixed Aqueous Loaded Solutions of Monoethanolamine and Methyldiethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 2608-2616
12. ТУ 2423-159-00203335-2004. Моноэтаноламин. Технические условия.
13. ТУ 2423-178-00203335-2007. Диэтаноламин чистый. Технические условия.
14. ТУ 2423-005-11159873-2010. Метилдиэтаноламин. Технические условия.
15. Abu-Khader M.M. Recent progress in CO₂ capture/sequestration: A review // *Energy Sources, Part A.* - 2006. - V. 28. - P. 1261–1279.
16. Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R.B., Bland A.E., Wright I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review // *Journal of Environmental Sciences.* - 2008. - V. 20. - P. 14–27.
17. Olajire A.A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review // *Energy.* - 2010. - V. 35. - P. 2610–2628.
18. Feron P.H.M., Hendriks C.A., CO₂ capture process principles and costs // *Oil and Gas Science and Technology-Rev. IFP.* - 2005. - V. 60. - P. 451–459.
19. Kanniche M., Gros-Bonnivard R., Jaud P., Valle-Marcos J., Amann J.M. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture // *Applied Thermal Engineering.* - 2010. - V. 30. - P. 53–62.
20. Очистка технологических газов / Под ред. Семеновой Т.А. и Лейтеса И.Л. - Москва: Химия, 1976. – 392 с.
21. Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. Технология переработки природного газа и газового конденсата. - Оренбург: ИПК «Газпромпечатъ» ООО «Оренбурггазпромсервис», 2002. - 432 с
22. 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», 2011г.

23. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации «Об утверждении Методических указаний по разработке проектов нормативов образования отходов и лимитов на их размещение». От 05.08.2014 года № 349.

24. Николаев, В.В. Основные процессы физической и физико-химической переработки газа /В.В. Николаев, Н.В. Бусыгина, И.Г. Бусыгин. - М.: Недра, 1998. - с.77-83.

25. Гриценко А.И. Физические методы переработки и использование газа /А.И. Гриценко, И.А. Александров, И.А. Галанин. - М.: Недра, 1981.

26. Патент на изобретение RU 2 430771 С2. Абсорбент для осушки и очистки газа от сероводорода и углекислого газа/ Фахрутдинов Р.З., Закиев Ф. А. и др./ ОАО «Татнефть», 2011.

27. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.

28. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576.

29. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.

30. Мищенко К.П., Равдель А.А.. Краткий справочник физико-химических величин/под ред. Мищенко К.П., Равдель А.А./ Седьмое издание, Л.: Химия, 1974 г. – 200 стр.