

УДК 628.49

Г.К. Лавренченко, А.В. КопытинУкраинская ассоциация производителей технических газов «УА-СИГМА», а/я 271, г. Одесса, Украина, 65026
e-mail: uasigma@paso.net**А.И. Пятничко, Ю.В. Иванов**

Институт газа НАН Украины, ул. Дегтяревская, 39, г. Киев, Украина, 03113

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА АБСОРБЕНТА АМИНЫ-ВОДА УЗЛА ИЗВЛЕЧЕНИЯ CO₂ ИЗ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ

В установках для производства низкотемпературного жидкого диоксида углерода малой и средней производительности используют газообразный CO₂, извлекаемый из продуктов сгорания природного газа. Извлечение CO₂ осуществляется в узле абсорбции-десорбции, потребляющем большое количество теплоты. Расход теплоты в узле зависит от свойств абсорбента. Чаще всего в узлах абсорбции/десорбции применяют в качестве абсорбента водный раствор моноэтаноламина (МЭА). Кроме МЭА рассмотрены и другие абсорбенты аминовой группы. Расчёты, проведённые с учётом кинетических и термодинамических свойств указанных растворов, позволили установить, что расход теплоты в кипятильнике и дефлегматоре достигает минимума при использовании водного раствора 10 % МЭА и 40 % МДЭА (метилдиэтаноламин). Нагрузка на аппараты в случае применения этого абсорбента снижается в 2-4 раза по сравнению с водным раствором МЭА.

Ключевые слова: Диоксид углерода. Абсорбция. Десорбция. Амины. МЭА. МДЭА. Кипятильник. Дефлегматор. Абсорбер. Десорбер. Насос. Водные растворы аминов. Минимизация затрат теплоты.

G.K. Lavrenchenko, A.V. Kopytin, A.I. Piatnichko, Yu.V. Ivanov

OPTIMIZATION OF COMPOUND AMINES-WATER ABSORBENTS OF UNIT EXTRACTION CO₂ FROM SMOKE GASES

In installations for the production of low-temperature liquid carbon dioxide of low and average productivity using gaseous CO₂ extracted from the combustion of natural gas. Extraction CO₂ is carried in the unit absorption-desorption, consuming large quantities of heat. Consumption of heat in a unit depends on the properties of the absorbent. Most of the units of absorption/desorption is used as an absorbent water solution of monoethanolamine (MEA). Except the MEA also discussed other absorbents amine groups. Calculations taking into account subject to the kinetic and thermodynamic properties of these indicated solutions revealed that the consumption of heat in the boiler and deflegmator reaches a minimum when using an water solution of 10 % MEA and 40 % MDEA (methyl-diethanolamine). The load on these machines in the case of application of the absorbent is reduced by 2-4 times compared with an aqueous solution of the IEA.

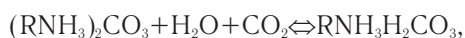
Keywords: Carbon dioxide. Absorption. Desorption. Amines. MEA. MDEA. Boiler. Deflegmator. Absorber. Desorber. Pump. Waters solutions of the amines. Minimizing of heat consumption.

1. ВВЕДЕНИЕ

Для очистки дымовых и различных технологических газов от кислых компонентов, в частности, от диоксида углерода, применяют водные растворы этаноламинов [1-4], которые обладают щелочными свойствами и при взаимодействии с кислотами образуют соли. Наиболее часто используются водные растворы моноэтаноламина (МЭА) CH₂OH-CH₂-NH₂ как наи-

-более сильного основания среди этаноламинов. При абсорбции диоксида углерода растворами МЭА образуются карбонаты и бикарбонаты. Эти соединения при температуре выше 100 °С диссоциируют с выделением из растворов CO₂. Обобщённый механизм взаимодействия МЭА с CO₂ может быть представлен следующими реакциями:





где R — группа $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2$.

Поглотительная способность абсорбента возрастает с понижением температуры и повышением давления; при повышении же температуры и понижении давления химические реакции сдвигаются влево. На этом основана регенерация раствора МЭА, насыщенного кислыми газами при абсорбции. При нагревании насыщенного раствора происходит разложение химических соединений и десорбция кислых газов из раствора.

При всей кажущейся простоте протекания реакций существуют некоторые проблемы, которые подлежат решению при извлечении CO_2 из дымовых газов:

1. Низким оказывается парциальное давление диоксида углерода, так как дымовой газ имеет давление близкое к атмосферному и содержит 3-12 % CO_2 . Единственным экономичным способом извлечения CO_2 из дымовых газов является использование растворов МЭА и других первичных аминов, а также новых разработанных на их основе сорбентов. При реализации других процессов извлечения CO_2 необходимо сжимать весь поток дымового газа. Частично энергию сжатия компенсируют энергией расширения в турбинах, однако в сравнении с МЭА-извлечением это в целом неэффективно.

2. Высоких значений достигают затраты теплоты на регенерацию растворов абсорбентов. Это обусловлено свойствами применяемых растворов абсорбентов и энергией их регенерации.

3. Наличие кислорода в дымовом газе приводит к активной коррозии металлов, в частности углеродистой стали. Кислород также увеличивает деградацию раствора абсорбента и ухудшает его поглотительные способности. Поэтому для реализации процессов абсорбции предпочтительно содержание O_2 не более 1,5-3 %.

4. Реакция МЭА с SO_x протекает с образованием коррозионных солей и потерей части раствора абсорбента, что негативно влияет на эксплуатационные характеристики узла абсорбции/десорбции. Поэтому в них желательно применять предварительную SO_x -очистку, которая более предпочтительна по сравнению с восстановлением раствора.

5. Попадание пепла или золы в раствор приводит к его интенсивному вспениванию, ухудшению процесса десорбции (стриппинг-процесс), увеличению масштабирующего фактора узла.

6. Сажа, содержащаяся в дымовом газе, является мелкодисперсной. Она проникает через промывной скруббер и взаимодействует с раствором абсорбента. При этом образуется туман раствора МЭА с содержанием сажи, что ухудшает его качество.

7. Наличие комплексов NO_x в дымовых газах приводит к деградации растворов и коррозии металлов. Наиболее опасный представитель данной группы — NO_2 . Он в соеди-

нении с амином образует азотную кислоту, которая создаёт устойчивые соли. Этот компонент может содержаться в продуктивном CO_2 , что недопустимо при использовании диоксида углерода в пищевой промышленности. В этих случаях требуется дополнительная очистка CO_2 от NO_x .

8. Горячие дымовые газы могут вызывать снижение абсорбционной способности абсорбента и его деградацию. Поэтому его предварительно охлаждают в скруббере до температуры точки росы не ниже 50 °С и затем подают в абсорбер.

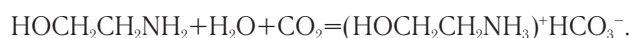
С учётом перечисленного важным для извлечения диоксида углерода из дымовых газов и получения товарного продукта является подбор абсорбента, позволяющего улучшить технико-экономические показатели узла абсорбции/десорбции и углекислотной станции.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АБСОРБЕНТОВ

В процессах извлечения CO_2 из газов используются химическая и физико-химическая абсорбции. При химической абсорбции удаляемый из газовой смеси CO_2 реагирует с поглотителем с образованием устойчивых химических соединений. Примером химической абсорбции является поглощение CO_2 с помощью водных растворов аминов, таких как моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА) и др. (см. таблицы 1 и 2).

В процессе физико-химической абсорбции удаляемый из газовой смеси компонент растворяется в абсорбенте без образования устойчивых химических соединений. Пример физико-химической абсорбции — поглощение CO_2 метанолом, N-метилпирролидоном, эфирами гликолей (процессы «Ректизол», «Пуризол» и др.). Иногда сочетают химическую абсорбцию с физическим растворением извлекаемого компонента (процесс «Сульфинол»).

Указанные в таблицах 1 и 2 водные растворы аминов применяются для извлечения из газов CO_2 . Процесс основан на реакции слабого основания, например, моноэтаноламина, и слабой кислоты (CO_2) с получением водорастворимой соли. В результате при поглощении кислых газов протекает следующая реакция:



Для проведения процессов в обратном направлении, т.е. с выделением CO_2 из растворов абсорбентов,

Таблица 1. Свойства водных растворов аминов

Амины	Концентрация		$T_{\text{кип}}$ при 180 кПа, °С	$T_{\text{зам}}$, °С	Вязкость при 0 °С, 103 Па·с	Давление пара при 40 °С, кПа
	кмоль/м ³	%				
МЭА	2,5	15	118	-5	1,0	7,4
ДГА	6	63	124	-50	6,5	4,0
ДЭА	2	21	118	-5	1,3	7,4
ДИПА	2	27	118	-5	1,06	7,4
МДЭА	2	24	118	-6	1,06	7,4
ТЭА	2	30	118	-	-	-

Таблица 2. Физико-химические свойства аминов

Амины	Название, химическая формула	Молекулярная масса	Плотность при 20 °С, кг/м ³	T _{кип} при атм. давлении, °С	Массовая доля растворенного в воде при 20 °С, %
МЭА	Моноэтаноламин [НОСН ₂ СН ₂ NH ₂]	61	1016	171	—
ДГА (ДЕГА)	Дигликольамин (диэтиленгликольамин) [НО(СН ₂) ₂ О(СН ₂) ₂ NH ₂]	105	1053	221	—
ДИПА	Диизопропаноламин [(СН ₃ СН(ОН)СН ₂) ₂ NH]	133	987 (45)*	248	87
ДЭА	Диэтаноламин [(НОСН ₂ СН ₂) ₂ NH]	105	1090 (30)*	—	96,4
МДЭА	Метилдиэтаноламин [СН ₃ N(СН ₂ СН ₂ ОН) ₂]	119	1040	247	—
ТЭА	Триэтаноламин [(НОСН ₂ -СН ₂) ₃ N]	149	1124	360	—

Примечание: *1 В скобках приведена температура в °С.

необходимо затрачивать теплоту для их нагрева до температуры разложения солевых соединений. Удельные количества теплоты, необходимые для проведения процессов десорбции СО₂ из растворов абсорбентов, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Теплота десорбции, кДж/кг

Компонент	Абсорбент			
	МЭА	ДЭА	ДИПА	МДЭА
СО ₂	1920	1510	2180	1420

Методы, основанные на физической абсорбции, подчиняются закону Генри, согласно которому количество растворённого вещества прямо пропорционально его парциальному давлению над раствором. В связи с этим поглощение проводят при высоких давлениях (до 10 МПа), а регенерацию — при низких или даже при небольшом вакууме. Регенерация растворителя путём снижения давления — важное преимущество перед хемосорбционными процессами, так как резко снижаются энергетические затраты.

При выборе поглотителя учитывают его летучесть, селективность и ёмкость к поглощаемому компоненту, а также теплоту растворения в поглотителе. С увеличением теплоты растворения растворимость растёт, что приводит к увеличению степени очистки и понижению расхода абсорбента. В промышленности применяют в качестве поглотителей: пропиленкарбонат, триацетат глицерина, N-метилпирролидон, метанол и др. Эффективность способов извлечения СО₂ из газов характеризуется табл. 4.

Таблица 4. Эффективность способов извлечения СО₂ из газов

Способ очистки	Реагенты, условия очистки	Условия регенерации, побочные продукты	Остаточное содержание примесей
Этанол-аминовый	Водный 13-17 % раствор МЭА. Давление до 4 МПа. Температура 35-40 °С.	Давление 0,15-0,2 МПа. Температура 115-130 °С. Газ, содержащий СО ₂ .	СО ₂ — от 1 % об. и до 5 ppmv
Метил-диэтаноламинный	Водный 40-50 % раствор МДЭА с активатором. Давление до 12 МПа. Температура 35-90 °С.	Давление 0,05-0,24 МПа. Температура 130 °С. Газ, содержащий СО ₂ .	СО ₂ до 50 ppmv

Из неё видно, что этаноламинный способ извлечения эффективен в применении к газовым смесям, имеющим низкое и среднее давление. При этом обеспечивается высокая степень извлечения СО₂. Метилдиэтаноламинный способ — к газовым смесям, поступающим под высоким давлением. Вместе с тем, в процессе МЭА-очистки газа от СО₂ протекают побочные реакции, приводящие к необратимым изменениям состава раствора [1,3], снижающие его поглотительную способность и вызывающие коррозию оборудования.

Поэтому рекомендуемая концентрация МЭА в водном растворе составляет, как правило, 10-20 % масс., и в связи с этим степень насыщения диоксидом углерода ограничивается 0,30-0,35 моль СО₂/моль МЭА [2]. Кроме того, по сравнению с другими аминами, МЭА имеет наиболее высокую теплоту реакции с СО₂ (см. табл. 3), что приводит к существенным затратам на регенерацию, особенно при значительном его содержании в очищаемом газе.

В последние 10-15 лет при проектировании установок аминовой очистки широкое применение находит абсорбент на основе метилдиэтаноламина (МДЭА) [3,5-7]. Основные физико-химические показатели МЭА и МДЭА представлены в таблицах 1-3. МДЭА имеет существенное преимущество перед МЭА по многим показателям:

- более низкая коррозионная активность в растворе, что позволяет использовать более концентрированный (до 50 % масс.) раствор и более высокую степень насыщения кислотами (до 0,8, в том числе СО₂ — до 0,55 моль/моль) и значительно снизить требуемое количество циркулирующего раствора абсорбента;

- более высокая химическая стабильность и, как следствие, значительное снижение деструкции абсорбента на его основе;

- меньшее парциальное давление, что уменьшает его поглотительную способность и вызывающие коррозию оборудования.

- более высокая химическая стабильность и, как следствие, значительное снижение деструкции абсорбента на его основе;

- меньшее парциальное давление, что уменьшает

ет за счёт снижения летучести потери абсорбента при его регенерации;

– меньшая в 1,35-1,43 раза теплота реакции с CO_2 , что снижает тепловую нагрузку на процесс регенерации и приводит к существенному уменьшению энергозатрат на его осуществление.

Однако у МДЭА, как у третичного алканоламина, нет подвижного атома H^+ в аминной группе N^- , поэтому протекание прямой и мгновенной реакции с CO_2 по карбаматному типу (как в случае с МЭА) невозможно. На самом деле происходит медленная реакция образования и диссоциации угольной кислоты. Конечными же продуктами реакции являются карбонат и бикарбонат. Этот недостаток может быть компенсирован введением в раствор различных активирующих добавок, таких как пиперазин, этилендиамин, метилмоноэтаноламин, моноэтаноламин, диэтаноламин и др. [3,5-7]. Эти добавки являются более летучими компонентами, чем МДЭА. Поэтому для сохранения стабильности состава абсорбента и активирующих свойств этих добавок, их концентрации в растворах МДЭА должны быть сведены к минимуму.

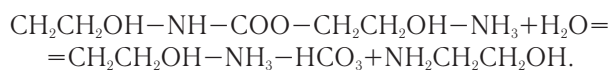
3. ОБОБЩЁННЫЙ МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЭА С CO_2

Извлечение диоксида углерода из дымовых газов раствором моноэтаноламина (МЭА) основано на следующих основных реакциях.

На первой стадии, при степени карбонизации раствора менее 0,5 моль CO_2 /моль МЭА образуется главным образом карбамат моноэтаноламиния:



Карбамат подвергается гидролизу по сравнительно медленной реакции, в которой образуются бикарбонат аммония и молекула свободного моноэтаноламина:



Освобождённая молекула моноэтаноламина вновь вступает в реакцию, и этот механизм обеспечивает связывание диоксида углерода при степени карбонизации более 0,5 моль CO_2 /моль МЭА.

В итоге суммарная реакция при достижении степени карбонизации 0,5 моль CO_2 /моль МЭА имеет вид:



Указанные реакции являются обратимыми. При низких и умеренных температурах и повышенном давлении в абсорбере реакции идут с поглощением диоксида углерода. При уменьшении давления и увеличении температуры в регенераторах (десорберах) реакции идут в обратном направлении с выделением ди-

оксида углерода и высвобождением свободного моноэтаноламина.

Поглотительную способность раствора данной концентрации можно представить как разность между конечной X_2 и начальной X_1 степенями карбонизации, так как раствор, направляемый после регенерации снова на абсорбцию, всегда содержит некоторое количество диоксида углерода (X_2-X_1) моль CO_2 /моль МЭА. Конечная степень карбонизации раствора X_2 определяется условиями абсорбции. Помимо давления, температуры и концентрации она в значительной степени зависит от продолжительности контакта между газом и раствором.

Практически в производственных условиях степень карбонизации насыщенного раствора X_2 при атмосферном давлении составляет 0,4-0,5 моль CO_2 /моль МЭА; при повышенном давлении, за счёт возрастания движущей силы процесса, степень карбонизации может достигать 0,55-0,65 моль CO_2 /моль МЭА.

Начальная степень карбонизации X_1 , при которой раствор МЭА поступает в абсорбер после регенератора, определяется требуемой степенью извлечения CO_2 из дымовых газов и расходом тепла на регенерацию раствора.

Для извлечения диоксида углерода из дымовых газов степень карбонизации X_1 принимается не более 0,1-0,15 моль CO_2 /моль МЭА.

Расход тепла на нагревание раствора можно уменьшить путём рекуперации тепла регенерируемого раствора. Для этой цели между абсорбером и регенератором включают противоточный теплообменник, в котором насыщенный раствор нагревается за счёт теплообмена с более горячим регенерированным раствором.

Извлечение CO_2 из дымовых газов осуществляется раствором с массовой долей моноэтаноламина от 10 до 20 %. Дымовой газ очищается до остаточной объёмной доли диоксида углерода не более 0,03 %.

В равных условиях значения коэффициентов массопередачи для растворов МЭА в 2-2,5 раза больше, чем для ДЭА, и в 20-25 раз больше, чем для ТЭА той же концентрации. Скорость абсорбции CO_2 растворами смесей этаноламинов равна сумме скоростей поглощения CO_2 индивидуальными этаноламинами.

В связи с этим самый простой и распространённый способ извлечения CO_2 из дымовых газов — абсорбция его раствором МЭА. Для этих целей должна применяться специально разработанная технология, учитывающая низкое содержание CO_2 в исходном газе, наличие в дымовом газе SO_x , NO_x , O_2 , а также сажи. Однако необходимо иметь в виду, что никакой процесс извлечения CO_2 не может конкурировать по технико-экономическим показателям с производством CO_2 , когда он является побочным продуктом в ходе реализации других технологий, например, при синтезе аммиака.

Отметим также и то, что при производстве CO_2 из дымовых газов следует вначале произвести его извлечение при помощи аминной абсорбции, а лишь затем

сжимать чистый поток газообразного CO_2 до необходимого давления и оживать его. Это будет более эффективно в 1,5-2 раза в зависимости от конечного давления, чем производить вначале сжатие дымовых газов, а затем разделение [8]. Минимальная работа разделения дымовых газов с целью получения CO_2 чистотой 100 % со степенью извлечения 90 % при температуре 57 °С с исходным содержанием CO_2 12 % об. составляет 160 кДж/кг [9]. При извлечении CO_2 из дымовых газов, содержащих 9,3 % об. CO_2 , при температуре 20 °С со степенью извлечения 100 % минимальная работа разделения согласно [10] составит 7741,94 кДж/кмоль (176 кДж/кг CO_2).

Опыт эксплуатации углекислотных установок показал, что при реализации в них процессов, основанных на химической абсорбции, они являются наиболее подходящими для извлечения CO_2 из газовых потоков с низким его содержанием, в том числе и из дымовых газов.

Хотя МЭА и обладает наивысшей скоростью поглощения CO_2 при низких парциальных давлениях по сравнению с другими аминами, есть ряд факторов, существенно ограничивающих его применение. Прежде всего, это — потребность в большом количестве тепловой энергии, ограниченная производительность и существенные проблемы с коррозией. Наличие кислорода в дымовом газе вызывает быструю деградацию МЭА и, в меньшей степени, других аминов. Продукты деградации аминов приводят к интенсификации коррозионных процессов и вызывают ухудшение работы установок в целом. Для исключения негативного влияния кислорода приходится использовать различные ингибиторы.

Кинетика абсорбции CO_2 смесями водных растворов МЭА и МДЭА подробно рассмотрена и изложена в литературе [11-19]. В них исследованы процессы поглощения CO_2 различными аминовыми смесями, такими как МЭА-МДЭА, МЭА-ДЭА, МЭА-ТЭА, ДИПА-МЭА, МЭА-АМР, МЭА-ДЭА-МДЭА, содержащимися в растворе в разных массовых пропорциях. Температурный диапазон исследований составлял от 15 до 40 °С. При общей концентрации аминов в смеси 30 % масс. наиболее предпочтительной оказалась смесь МДЭА/МЭА в следующих соотношениях 27/3, 25/5 и 23/7 % масс.

Кинетика абсорбции CO_2 водным раствором МЭА, содержащим разное количество аминов, отдельно исследована в работах [20,21], а характеристики процесса абсорбции CO_2 раствором АМР (2-amino-2-methyle-1-propanol) в абсорбере, заполненном структурированной насадкой, описаны в работе [22].

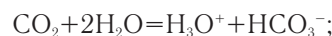
4. КИНЕТИКА АБСОРБЦИИ CO_2 СМЕСЯМИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЭА И МДЭА

Скорость взаимодействия CO_2 с поглотителем определяет скорость его извлечения из очищаемого газа при определённых условиях протекания процесса. Это позволяет определять состав и количество аб-

сорбента необходимого для очистки дымовых газов от начальной до конечной концентрации диоксида углерода, содержащегося в них. В связи с этим кратко рассмотрим механизм реакции CO_2 в водных растворах алканоломинов.

4.1. Реакция CO_2 с H_2O

В любом водном растворе CO_2 реагирует с водой и гидроокисью согласно следующим реакциям:



Взаимодействие CO_2 с H_2O имеет первый порядок относительно CO_2 . Константа скорости этой реакции была представлена как функция температуры *Пирсентом* (1956 г.):

$$\lg(k_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}}) = 329,85 - 110,541 \cdot \lg T - 17265,4/T.$$

Скорость диссоциации CO_2 и влияние ионной силы на константу скорости $k_{\text{CO}_2-\text{OH}^-}$ изучал *Астарита* и др. (1983 г). Они преобразовали выражение, первоначально представленное *Шервудом* (1975 г.), чтобы включить ионную силу:

$$\lg(k_{\text{CO}_2-\text{OH}^-}) = 13,635 - 2895/T + 0,08I_c,$$

где $I_c = \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$ — ионная сила, зависящая от концентрации.

Скорости представленных реакций CO_2 с водой и гидроокисью очень медленны по сравнению с реакциями CO_2 с МЭА, особенно при концентрациях CO_2 меньше, чем 0,5 моль/моль. Пренебрежение этими реакциями не повлияет на вычисление скорости абсорбции CO_2 водными растворами МЭА. Следовательно, жидкофазная концентрация иона бикарбоната постоянна в системах, содержащих только МЭА. С другой стороны, МДЭА, как полагают, катализирует эти реакции. Пренебрежение изменением концентрации бикарбоната в системах, содержащих МДЭА, могло бы в результате привести к ошибке в вычислении скорости поглощения CO_2 . Таким образом, при определении констант скорости протекающих реакций в системах CO_2 -МЭА можно полагаться на скорости поглощения диоксида углерода МЭА, а в системах CO_2 -МДЭА следует учитывать ещё и протекающие реакции CO_2 с водой и гидроокисью.

4.2. Реакция CO_2 с МЭА

Поглощение CO_2 водными растворами МЭА было обстоятельно изучено в литературе. Использовались несколько методов, чтобы собрать кинетические данные. В них принимается ламинарный поток движения фаз, интенсивное смешивание, движение фаз, диффузия через пористые тела и мешалки. Описание методов и экспериментального набора кинетических

данных выполнили Ван Кревелен и Хофтижер (1948 г.), Нанг и Гилл (1963 г.), Колдери и Харрис (1976 г.), Алварез и др. (1980 г.), Гласкок (1990 г.), Хогендурн и др. (1993 г.), Ко и Ли (2000 г.).

Реакция МЭА с CO₂ была изучена также несколькими исследователями, включая Астарита (1961 г.), Ледера (1971 г.), Сада и др. (1976 г.), Хикита и др. (1977 г.), Ладдага и Данквертса (1981 г.) и Блаувгоффа и др. (1984 г.). Есть общее мнение среди исследователей, что реакция CO₂ с МЭА имеет кинетику второго порядка. Второй порядок константы скорости этой реакции был представлен как функция температуры Хикитом (1977 г.):

$$\lg(k_{\text{CO}_2\text{-МЭА}}) = 10,99 - 2152/T.$$

Пересмотр кинетических данных, полученных по этой зависимости, Блаувгоффом (1984 г.) и Бартем (1986 г.) подтвердили результаты Хикита (1977 г.) по скорости поглощения CO₂ водными растворами МЭА.

4.3. Реакция CO₂ с МДЭА

В присутствии воды CO₂ реагирует косвенно с МДЭА с образованием бикарбоната и присоединением протона МДЭА. Три различных механизма были предложены для этой реакции. Первый механизм предполагает, что МДЭА нейтрализует соединения, сформированные CO₂-водными реакциями. Второй механизм предполагает, что МДЭА связывается с водой перед реакцией с CO₂. Третий механизм описывается аморфной моделью, характерной для протекания реакций с МЭА.

Амфотерный ион, сформированный мгновенно, реагирует с водой и гидроокисью с образованием соответственно бикарбоната и присоединением протона МДЭА. Многие исследователи, включая Хаймора (1987 г.), Критчфилда (1988 г.), Томкежа (1989 г.), Литтла (1990 г.), Рангавала (1992 г.), Ко и Ли (2000 г.), использовали этот механизм, чтобы определять кинетические данные протекающих реакций в системе CO₂-МДЭА.

Принимая во внимание третий механизм протекания реакций, после процедуры, развитой ранее для МЭА Критчфилдом (1998 г.), было получено следующее выражение для определения скорости реакции CO₂ с МДЭА:

$$k_{\text{CO}_2\text{-МДЭА}} = 2,5 \exp[-6894,81(1/T - 1/298,15)].$$

4.4. Реакция CO₂ со смесями МЭА-МДЭА

Поглощение CO₂ водным раствором смесей МЭА-МДЭА было изучено Гласкоком (1990 г.), Верстегом (1990 г.), Рангавалом (1992 г.), Хагевие-сем (1995 г.) и др. Кричфилд показал, что взаимодействие между МДЭА и МЭА является незначительным. Следуя предложению Гласкока (1990 г.), влиянием МДЭА на скорость реакции CO₂ с МЭА можно пренебрегать. Поэтому выражения скорости $k_{\text{CO}_2\text{-МЭА}}$ для МЭА и $k_{\text{CO}_2\text{-МДЭА}}$ для МДЭА можно применять и для смеси МЭА-МДЭА.

Все приведённые выражения для расчёта коэффициентов скоростей реакций CO₂ с H₂O, МЭА и МДЭА представлены в виде температурных функций, имеющих размерность (л/гмоль·с).

5. ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА РАСТВОРА АБСОРБЕНТОВ

Для выполнения многовариантных расчётов процессов абсорбции и десорбции CO₂ из дымовых газов (продуктов сгорания природного газа Ставропольского месторождения) и определения оптимального состава аминного сорбента, соответствующего минимальным тепловым затратам на процесс регенерации раствора, воспользуемся программой HYSYS.

Сравнительный анализ будем проводить на основе абсорбентов: МЭА и МДЭА с активирующими добавками МЭА. Составы абсорбентов приведены в табл. 5.

Таблица 5. Составы водных растворов аминовых абсорбентов

Компонент	Составы смесей, % масс.							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
МЭА	10	15	20	25	30	6	8	10
МДЭА	0	0	0	0	0	40	40	40
H ₂ O	90	85	80	75	70	54	52	50

В качестве исходных данных принимаем следующие значения. Концентрацию МЭА в водном растворе будем изменять от минимального значения 10 % до максимального 30 % масс. (смеси I-V). Для смесей VI-VIII в качестве базового применяем раствор 40 % МДЭА с добавками МЭА от 6 до 10 % масс. Последнее обусловлено ограничениями на практическое использование как МДЭА, так и МДЭА-модифицированного: их максимальное содержание в растворе не должно превышать 50 % масс.

Состав продуктов сгорания природного газа Ставропольского месторождения при коэффициенте избытка воздуха $\alpha=1$ будет следующим: CO₂ — 9,3 %, N₂ — 72,0 % и H₂O — 18,7 % (об.) [4]. Производительность установки по газообразному CO₂ принимаем 250 кг/ч. Расход дымовых газов составит 1470 ст. м³/ч (1690 кг/ч). Основные параметры процесса абсорбции и десорбции приняты следующими:

- давление в абсорбере и десорбере составляет, соответственно, 1,2 и 1,6 кгс/см²;
- температура поступающего на очистку дымового газа — 40 °С;
- температура поступающего в абсорбер раствора — 45 °С;
- температура выходящего из конденсатора CO₂ — 25 °С;
- концентрация CO₂ в отходящем из абсорбера газе не должна превышать 0,03 % об.

Из предварительных расчётов установлено, что для достижения соответствующей степени очистки дымовых газов от CO₂ требуется 2710 кг/ч водного раствора 10 % МЭА + 40 % МДЭА. В связи с этим нами

были, согласно [23,24], рассчитаны и приняты следующие конструктивные параметры абсорбера: число действительных тарелок — 18, диаметр абсорбера и расстояние между тарелками — 0,5 м. Аналогичные конструктивные параметры приняты и для десорбера.

Принципиальная технологическая схема узла аминного извлечения CO₂ из дымовых газов изображена на рис. 1.

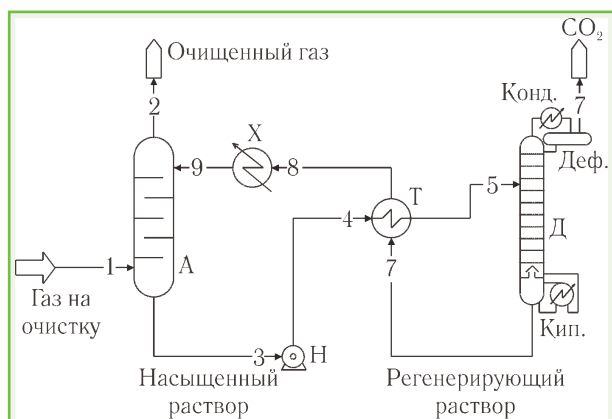


Рис. 1. Схема узла аминного извлечения CO₂ из дымовых газов: А — абсорбер; Д — десорбер; Х — холодильник; Н — насос; Конд. — конденсатор; Деф. — дефлегматор; Кип. — кипятильник

Рассмотрим особенности процессов, реализуемых в узле абсорбции/десорбции.

Дымовой газ в количестве 1470 ст. м³/ч при давлении 1,2 кгс/см² и температуре 40 °С поступает в абсорбер А. Абсорбер орошается водным раствором хемосорбента, который при температуре 45 °С подаётся в верхнюю часть колонны. В колонне-абсорбере концентрация диоксида углерода в дымовом газе снижается до 0,03 % (об.). Очищенный газ выходит из верхней части абсорбера в атмосферу. Насыщенный раствор хемосорбента сжимается насосом Н до давления 1,6 кгс/см² и направляется (поток 3) в рекуперативный теплообменник Т. В нём он нагревается до температуры 101-102 °С горячим обратным потоком регенерированного раствора сорбента (поток 7), который выходит из десорбера Д. Нагретый насыщенный раствор сорбента (поток 5) после теплообменника Т поступает в верхнюю часть десорбера Д. В десорбере осуществляется отпаривание поглощённого диоксида углерода. Процесс регенерации проводится при температуре кипения хемосорбента 113-117 °С. Парогазовая смесь, которая выходит из верхней части десорбера, охлаждается в конденсаторе Конд. В нём конденсируется водяной пар, а газ охлаждается до 25 °С. Газ, который выходит из конденсатора (поток CO₂), содержит, в основном, диоксид углерода (до 99 % об.), направляющийся для последующего использования. Сконденсированный пар подаётся в десорбер как орошение (флегма) в верхнюю его часть, несколько выше входа насыщенного раствора. Регенерированный раствор хемосорбента, который отдал своё тепло в рекуперативном теплообменнике Т, поступает (поток 8) в охладитель Х, где охлаждается до температу-

ры 40 °С и направляется (поток 9) в верхнюю часть абсорбера А. Цикл повторяется.

Для иллюстрации возможностей программы приведём несколько примеров. На рис. 2 показана панель задания параметров расчёта десорбера. При этом контролировались расчётные и заданные значения температуры выходящего из конденсатора диоксида углерода (25 °С) и степени его извлечения от 0,80 до 0,95. В ходе исследования рассчитывались: нагрузка на кипятильник, флегмовое число, концентрация и количество выходящего из конденсатора CO₂ и т.д.



Рис. 2. Внешний вид рабочего окна программы при задании контрольных параметров расчёта десорбера

На рис. 3 приведены профили распределения температур, давлений и расходов парогазовых потоков по тарелкам десорбера. Из него видно, что из конденсатора выходит поток в количестве 4,63 кмоль/ч (200 кг/ч) с концентрацией CO₂ — 0,979 моль/моль, что соответствует заданной степени извлечения CO₂ — 0,8 (см. рис. 2).

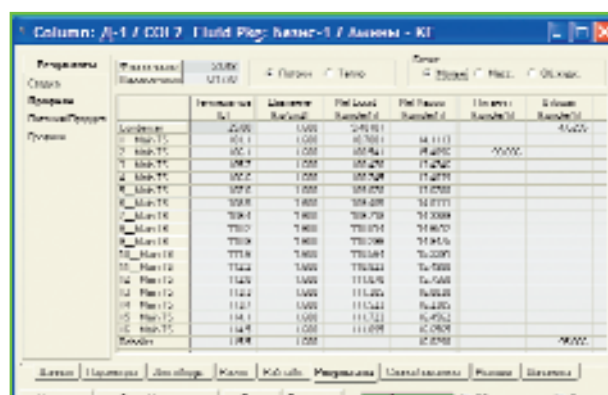


Рис. 3. Профили распределения температур, давлений и парогазовых потоков по тарелкам десорбера

Зависимость нагрузки на кипятильник десорбера от степени извлечения CO₂ для сорбентов I, II, V, VI-VIII показана на рис. 4. При всех степенях извлечения диоксида углерода энергозатраты при использовании смесей аминов МЭА+МДЭА ниже, причём существенно ниже при высоких степенях извлечения, по сравнению с МЭА.

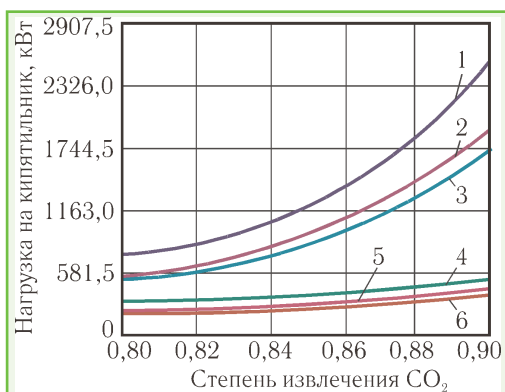


Рис. 4. Зависимость нагрузки на кипятильник десорбера от степени извлечения CO_2 : 1 — 10 % МЭА; 2 — 15 % МЭА; 3 — 20 % МЭА; 4 — 6 % МЭА + 40 % МДЭА; 5 — 8 % МЭА + 40 % МДЭА; 6 — 10 % МЭА + 40 % МДЭА

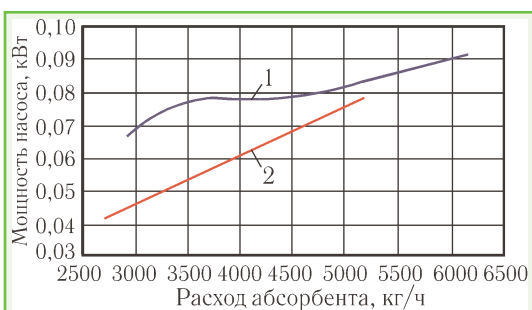


Рис. 5. Зависимость мощности насоса от расхода раствора абсорбентов: 1 — МЭА (смеси I-V); 2 — МЭА+МДЭА (смеси VI-VIII)

На рис. 5 приведена зависимость мощности насоса от расхода растворов абсорбентов МЭА (смеси I-V) и МЭА+МДЭА (смеси VI-VIII).

Для степени извлечения диоксида углерода 0,8 в табл. 6 и на рис. 6 приведено влияние концентрации МДЭА (от 25 до 40 %), при фиксированной концентрации МЭА — 10 % масс., на основные характеристики узла абсорбции/десорбции.

Из приведённых данных видно, что более выгодно применять раствор на основе МДЭА с его максимальным содержанием 40 %.

Основные результаты расчётов энергетических показателей процессов извлечения диоксида углерода из дымовых газов аминными сорбентами различного состава (см. табл. 5) при варьировании степени извлечения диоксида углерода из дымовых газов от 0,8 до 0,9 сведены в табл. 7.

Таблица 6. Данные по расходу, мощности насоса и нагрузке на кипятильник для смесей аминов 10 % МЭА + 25÷40 % МДЭА при степени извлечения диоксида углерода 0,8

№ п.п.	Абсорбент	Расход абсорбента, кг/ч	Мощность насоса, Вт	Нагрузка на кипятильник, кВт
1	10 % МЭА + 25 % МДЭА + 65 % H_2O	3040	47	235
2	10 % МЭА + 30 % МДЭА + 60 % H_2O	2830	44	213
3	10 % МЭА + 35 % МДЭА + 55 % H_2O	2750	43	203
4	10 % МЭА + 40 % МДЭА + 50 % H_2O	2710	42	195

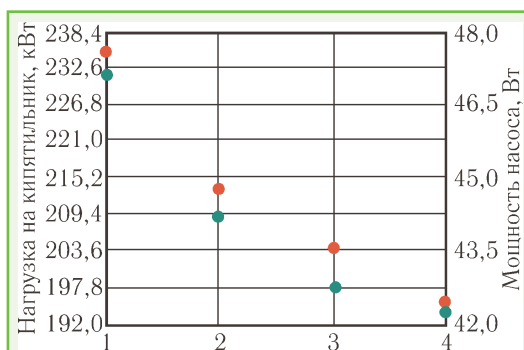


Рис. 6. Нагрузка на кипятильник (●) и мощность насоса (●) для аминовых растворов: 1 — 10 % МЭА + 25 % МДЭА; 2 — 10 % МЭА + 30 % МДЭА; 3 — 10 % МЭА + 35 % МДЭА; 4 — 10 % МЭА + 40 % МДЭА

Из табл. 7 видно, как при увеличении концентрации МЭА в растворе абсорбента от 10 до 30 % масс. происходит снижение его расхода в 3 раза, что позволяет уменьшить затраты электроэнергии на его циркуляцию на 40 %. При этом нагрузка на кипятильник раствора в среднем будет составлять 840 кВт при степени извлечения CO_2 0,85, что соответствует удельному расходу водяного пара 4,85-5,6 т/т CO_2 и сопоставим с литературными данными [4].

Для раствора абсорбента, содержащего МЭА и МДЭА, лучшие результаты были получены при их массовых концентрациях, соответствующих 10 % МЭА и 40 % МДЭА. Применение такого раствора для извлечения CO_2 из дымовых газов вместо раствора на основе МЭА позволит в 1,5 раза уменьшить расходы, связанные с циркуляцией абсорбента, в 3-4 раза снизить нагрузку на кипятильник десорбера и тем самым достичь удельного значения расхода водяного пара 2-3 т/т CO_2 .

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа результатов расчётов и моделирования процессов аминного извлечения диоксида углерода из дымовых газов можно заключить, что при использовании в качестве водных растворов абсорбентов смесей 10 % МЭА + 40 % МДЭА снижается тепловая нагрузка на кипятильник и дефлегматор десорбера в 2-4 раза по сравнению с МЭА при степенях извлечения CO_2 из дымовых газов, а также из насыщенного раствора от 0,8 до 0,9. При этом затраты на циркуляцию абсорбента уменьшаются в 1,5 раза.

Оптимальным, с точки зрения энергетических показателей процесса извлечения CO_2 из дымовых газов, является абсорбент, состоящий из смеси 40 % метилдиэтанолamina с активными добавка-

Таблица 7. Энергетические показатели процессов извлечения CO₂ из продуктов сгорания природного газа Ставропольского месторождения аминами сорбентами

Абсорбент, состав в % масс.	Расход абсорбента, кг/ч	Мощность насоса, Вт	Тепловая нагрузка, ккал/ч (кВт)			Степень извлечения CO ₂
			Холодильника	Дефлегматора	Кипятильника	
10 % МЭА + 90 % H ₂ O	6160	92	1,1·10 ⁵ (127,8)	5,04·10 ⁵ (586,2)	6,17·10 ⁵ (717,4)	0,8
				8,81·10 ⁵ (1024,0)	9,98·10 ⁵ (1160,0)	0,85
				1,99·10 ⁶ (2313,0)	2,12·10 ⁶ (2460,0)	0,9
15 % МЭА + 85 % H ₂ O	3730	79	5,5·10 ⁴ (63,9)	3,70·10 ⁵ (430,2)	4,34·10 ⁵ (504,5)	0,8
				6,33·10 ⁵ (735,4)	7,04·10 ⁵ (818,1)	0,85
				1,40·10 ⁶ (1625,0)	1,48·10 ⁶ (1715,0)	0,9
20 % МЭА + 80 % H ₂ O	2915	67	3,9·10 ⁴ (45,3)	3,69·10 ⁵ (429,4)	4,45·10 ⁵ (517,5)	0,8
				6,45·10 ⁵ (749,0)	7,27·10 ⁵ (844,6)	0,85
				1,45·10 ⁶ (1688,0)	1,54·10 ⁶ (1788,0)	0,9
25 % МЭА + 75 % H ₂ O	2385	66	3,2·10 ⁴ (37,8)	3,62·10 ⁵ (421,2)	4,41·10 ⁵ (513,0)	0,8
				6,47·10 ⁵ (751,6)	7,32·10 ⁵ (850,7)	0,85
				1,48·10 ⁶ (1714,0)	1,56·10 ⁶ (1816,0)	0,9
30 % МЭА + 70 % H ₂ O	2035	57	2,35·10 ⁴ (27,3)	3,67·10 ⁵ (426,0)	4,44·10 ⁵ (515,7)	0,8
				6,52·10 ⁵ (757,9)	7,35·10 ⁵ (854,5)	0,85
				1,51·10 ⁶ (1760,0)	1,61·10 ⁶ (1865,0)	0,9
6 % МЭА + 40 % МДЭА + 54 % H ₂ O	5170	78	1,37·10 ⁵ (159,2)	1,34·10 ⁵ (155,6)	2,57·10 ⁵ (299,0)	0,8
				1,99·10 ⁵ (231,1)	3,28·10 ⁵ (381,4)	0,85
				2,98·10 ⁵ (345,9)	4,32·10 ⁵ (501,8)	0,9
8 % МЭА + 40 % МДЭА + 52 % H ₂ O	3255	50	5,82·10 ⁴ (67,6)	1,10·10 ⁵ (128,2)	1,77·10 ⁵ (205,4)	0,8
				1,46·10 ⁵ (169,5)	2,18·10 ⁵ (253,7)	0,85
				2,31·10 ⁵ (258,3)	3,09·10 ⁵ (359,5)	0,9
10 % МЭА + 40 % МДЭА + 50 % H ₂ O	2710	42	4,2·10 ⁴ (48,8)	1,09·10 ⁵ (126,2)	1,68·10 ⁵ (195,1)	0,8
				1,44·10 ⁵ (167,0)	2,09·10 ⁵ (242,4)	0,85
				2,3·10 ⁵ (267,7)	3,01·10 ⁵ (349,8)	0,9

ми 8-10 % моноэтаноламина.

Расчётные исследования узла абсорбции/десорб-

ции показали, что при определении оптимального состава раствора амины-вода в качестве целевой функции можно выбирать тепловую нагрузку на дефлегматор и кипятильник десорбера, так как мощности, потребляемые насосом незначительны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Очистка технологических газов/**Т.А.Семенова, И.Л. Лейтес, Ю.В. Аксельрод и др.** — М.: Химия, 1977. — 488 с.
2. **Бекиров Т.М.** Промысловая и заводская обработка природных и нефтяных газов. — М.: Недра, 1980. — 293 с.
3. **Бутина Н.М., Широкова Г.С.** Эффективное использование аминных ресурсов — ключ к рентабельности производства// Газовая промышленность. — 2006. — № 9. — С. 95-97.
4. **Пименова Т.Ф.** Производство и применение сухого льда, жидкого и газообразного диоксида углерода. — М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. — 208 с.
5. Исследование физико-химических свойств модифицированного МДЭА-абсорбента для тонкой очистки синтез-газа от диоксида углерода в производстве аммиака/**И.Л. Лейтес, А.К. Аветисов, Н.В. Язвикова и др.**// Химическая промышленность сегодня. — 2003. — № 1. — С. 34-36.
6. **DuPart M.S., Rooney P.C., Bacon T.R.** Comparing laboratory and plant data for NDEA/DEA blends// Hydrocarbon processing — 1999. — No 4. — P. 81-86.
7. **Пятничко А.И., Иванов Ю.В., Крушневич Т.К.** Оптимизация состава абсорбентов вода-амины установки извлечения биометана из биогаза// Технические газы. — 2010. — № 3. — С. 23-26.
8. **Shrikar Chakravarti, Amitabh Gupta, Balazs Hunek.** Advanced Technology for the Capture of Carbon Dioxide from Flue Gases/ First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, USA. May 15-17, 2001.
9. **Shiaoguo Chen, Yongqi Lu, Massoud Rostam-Abadi.** Critical Review of CO₂ Separation Technologies for Post Combustion Flue Gases/ Fifth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration/ Hilton Alexandria Mark

Center, Alexandria, Virginia, May 8-11, 2006.

10. **Лавренченко Г.К., Копытин А.В.** Эффективность производства газообразного диоксида углерода и азота из дымовых газов с использованием процессов абсорбции-десорбции// Технические газы. — 2004. — № 3. — С. 8-17.

11. Kinetics of the Absorption of CO₂ into Mixed Aqueous Loaded Solutions of Monoethanolamine and Methyldiethanolamine/ **Naveen Ramachandran, Ahmed Aboudheir, Raphael Idem and Paitoon Tontiwachwuthikul**// Ind. Eng. Chem. Res. — 2006. — V. 45. — No 8. — P. 2608-2616.

12. A Novel Design for the Nozzle of the Laminar Jet Absorber/ **Ahmed Aboudheir, Paitoon Tontiwachwuthikul, Amit Chakma, Raphael Idem**// Ind. Eng. Chem. Res. — 2004. — V. 43. — No 10. — P. 2568-2574.

13. **Ahmed Aboudheir, Paitoon Tontiwachwuthikul, Raphael Idem.** Applications of New Absorption Kinetics and Vapor/Liquid Equilibrium Models to Simulation of a Pilot Plant for Carbon Dioxide Absorption into High CO₂-Loaded, Concentrated Monoethanolamine Solutions/ CHE-MINDIX-2007, CCU/09, 2007.

14. Mass Transfer Parameter Estimation Using Optimization Technique: Case Study in CO₂ Absorption with Chemical Reaction/ **Xinsheng J.I., Weerapong Kritpiphat, Ahmed Aboudheir, Paitoon Tontiwachwuthikul**// The Canadian Journal of Chemical Engineering, — February, 1999. — V. 77. — P. 69-73.

15. Development of Flue Gas Carbon Dioxide Recovery Technology/ **T. Suda, M. Fujii, T. Mimura and oth.**/ International Symposium on CO₂ Fixation and Efficient Utilization of Energy, November 29-December 1, 1993.

16. Development of Flue Gas Carbon Dioxide Recovery Technology/ **Suda T., Fujii M., Yoshida K. and oth.**// First International Conference on Carbon Dioxide Removal, Amsterdam, The Netherlands, Pergamon Press, — March, 1992. — P. 317-324.

17. Research and development on energy saving technol-

ogy for flue gas carbon dioxide recovery and steam system in power plant/ **T. Mimura, S. Shimojo, T. Suda and oth.**// Energy Conversion and Management, — June-September 1995. — V. 36. — No 6-9. — P. 397-400.

18. **Edward S. Rubin, Anand B. Rao.** A Technical, Economic and Environmental Assessment of Amine-based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control/ Carnegie Mellon University Center for Energy and Environmental Studies, Pittsburgh, PA, USA// Annual Technical Progress Report, October 2002.

19. Important Factors Affecting Carbon Dioxide Removal Efficiency by Using Extra-high Concentrated Monoethanolamine Solutions and High-Capacity Packings/ **A. Aboudheir, D. deMontigny, P. Tontiwachwuthikul, A. Chakma**// Presentation at the 1998 SPE Gas Technology Symposium held in Calgary, Alberta, Canada, 15-18 March, 1998.

20. Kinetics of the Reactive Absorption of Carbon Dioxide in High CO₂-Loaded, Concentrated Aqueous Monoethanolamine Solutions/ **Ahmed Aboudheira, Paitoon Tontiwachwuthikula, Amit Chakma, Raphael Idema**// Chemical Engineering Science. — 2003. — V. 58. — P. 5195-5210.

21. On the numerical Modeling of Gas Absorption into Reactive Liquids in a Laminar Jet Absorber/ **Ahmed Aboudheira, Paitoon Tontiwachwuthikula, Amit Chakma, Raphael Idema**// Chemical Engineering. — 2003. — V. 81. — P. 604-612.

22. **Aboudheir Ahmed, Tontiwachwuthikul Paitoon, Idem Raphael.** Rigorous Model for Predicting the Behavior of CO₂ Absorption into AMP in Packed-Bed Absorption Columns// Ind. Eng. Chem. Res. — 2006. — V. 45. — No 8. — P. 2553-2557.

23. **Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н.** Расчеты процессов и аппаратов нефтепереработки/ Под ред. Е.Н.Судакова. — Л.: Химия, 1979. — 568 с.

24. **Кузнецов А.А., Судаков Е.Н.** Расчеты основных процессов и аппаратов переработки углеводородных газов. Справочное пособие. — М.: Химия, 1983. — 224 с.



Повышение квалификации по специальности "Криогенная техника и технология",



организуемое Украинской ассоциацией производителей технических газов "УА-СИГМА"
на базе Одесской государственной академии холода

- изучаемые дисциплины: термодинамические процессы, циклы и схемы криогенных воздухоразделительных установок; снижение энергопотребления при эксплуатации ВРУ и новые технологии разделения воздуха; современные приборы контроля и автоматизация криогенных ВРУ; компрессорное оборудование ВРУ; охрана труда при производстве и использовании продуктов разделения воздуха;
- форма обучения — очно-заочная;
- начало обучения — 14,15 марта 2011 г. (установочные занятия);
- период самостоятельного обучения по предоставленным слушателям методическим материалам и учебным пособиям — 16 марта-18 апреля 2011 г.;
- лекционно-лабораторная и экзаменационная сессия — 19-22 апреля 2011 г.;
- контингент — инженеры и техники;
- по окончании выдается свидетельство Министерства образования и науки Украины

Условия приёма по контактному тел./факсу: +380 (48) 777-00-87
и e-mail: uasigma@paco.net.

Наш сайт: www.uasigma.odessa.ua