

УДК 661.531

DOI: 10.15587/2706-5448.2020.214440

МОДЕЛЮВАННЯ ДВОПОТОКОВОГО ОЧИЩЕННЯ ГАЗУ ВІД ОКСИДУ КАРБОНУ (IV) РОЗЧИНОМ МЕТИЛДІЕТАНОЛАМІНУ

Концевой А. Л., Концевой С. А.

Об'єктом дослідження є стадія очищення технологічного газу виробництва аміаку потужністю 1360–1500 т/добу в двосекційному тарілчастому абсорбері. В роботі обґрунтовано можливість заміни розчину абсорбенту моноетаноламіну (МЕА) активованим розчином метилдіетаноламіну (аМДЕА) на прикладі українського багатотоннажного виробництва, що працюють за двопотоковою схемою очищення. Одним з найбільш проблемних місць є відсутність математичної моделі поглинання оксиду карбону (IV) новим абсорбентом для двопотокових схем очищення. В ході дослідження використовувалися метод складання матеріального балансу, що враховує особливості взаємодії компонентів аМДЕА з CO_2 , та числове інтегрування для розрахунку кількості тарілок абсорберу.

Розроблено та реалізовано в середовищі Excel алгоритм розрахунку матеріального та теплового балансів за тонко та грубо регенованими розчинами. Алгоритм і програма передбачають проведення багатоваріантних розрахунків з варіюванням концентраційних параметрів по газу та розчину, та їх температурі. Теплові розрахунки враховують адіабатичний розігрів за рахунок екзотермічної реакції абсорбції та визначають температуру розчинів на виході з кожної частини абсорберу. Аналіз розрахунків матеріального балансу в порівнянні з даними по розчину МЕА показує зменшення витрати розчинів на 5,5 % при використанні аМДЕА, що сприятиме зменшенню енергетичних витрат на перекачування та регенерацію. Кінетичним розрахунком абсорберу встановлено кількість тарілок, що дорівнює 13. При кількості 15 тарілок у стандартному абсорбері розрахована кількість тарілок дозволяє проводити очищення газу до вмісту 0,01 % CO_2 . Підвищення температури розчинів на 10 градусів на вході в кожну секцію не впливає значимо на кількість тарілок. Таким чином, математичне моделювання двосекційного абсорберу показало реальну можливість заміни 18 % розчину МЕА на 40 % розчину аМДЕА. Це пропонується реалізувати на існуючому обладнанні без зміни технологічної схеми.

Ключові слова: технологічний газ, оксид карбону (IV), метилдіетаноламін, піперазин, двосекційний тарілчастий абсорбер, числове інтегрування.

1. Вступ

Очищення технологічного газу від оксиду карбону (IV) у виробництві аміаку традиційно відбувається хемосорбційними методами, насамперед, розчином моноетаноламіну (МЕА) або гарячим розчином поташу K_2CO_3 , активованим діетаноламіном. Хімізм очищення цими методами надано у [1].

Технологічні схеми, конструкції апаратів розглянуто авторами робіт [2, 3]. Порівняльний аналіз методів очищення надано в роботах [4, 5].

В ХХІ сторіччі запропоновано метод очищення зі застосуванням розчину метилдіетаноламіну (аМДЕА) концентрацією до 50 %, активованого піперазином $C_4H_{10}N_2$ (діетилендіамін) концентрацією до 5 % [6]. Перевагою МДЕА є легка регенерація з деяким зниженням витрати тепла, але, відповідно, погіршується глибина абсорбції. Саме тому застосовується активатор піперазин. До того ж для МДЕА властиві менші швидкість корозії та деградація розчину.

Компанією Chem-Engineering Services (США) розроблена типова однопотокова технологічна схема очищення від CO_2 з продуктивністю за аміаком 1550 т/добу [7]. Російська компанія «ГазСерф» представила свій варіант амінового очищення продуктивністю за аміаком 1000 т/добу [8]. В роботі [9] проведено моделювання однопотокового очищення газу від CO_2 розчином аМДЕА для насадкового абсорберу потужністю за аміаком 600 т/добу. Безсумнівна перспективність очищення технологічного газу розчином аМДЕА визначає поглиблену увагу до розрахункових аспектів при впровадженні цього методу, особливо, для багатотоннажних виробництв. Тому актуальним є розробка та реалізація математичної моделі саме двопотокової абсорбції CO_2 . Таким чином, *об'єктом дослідження* обрано стадію очищення технологічного газу виробництва аміаку потужністю 1360–1500 т/добу в двосекційному тарілчастому абсорбері. А *мета роботи* полягає в обґрунтуванні можливості заміни розчину абсорбенту моноетаноламіну (МЕА) активованим розчином метилдіетаноламіну (аМДЕА) на багатотоннажних виробництвах, що працюють за двопотоковою схемою очищення.

2. Методика проведення досліджень

Алгоритм матеріального та теплового балансів очищення розчином МЕА [10] перероблено для відповідних розрахунків з використанням розчину аМДЕА та реалізовано в середовищі Excel. В ході дослідження використовувалися метод складання матеріального балансу, що враховує особливості взаємодії компонентів аМДЕА з CO_2 , та числове інтегрування для розрахунку числа тарілок абсорберу. При цьому враховано те, що двопотокове очищення технологічного газу передбачає подачу тонко регенованого розчину в верхню частину абсорбційної колони та грубо регенованого розчину в нижню частину. Температура розчинів на виході з кожної частини визначається адіабатичним розігрівом за рахунок екзотермічної реакції абсорбції.

3. Результати досліджень та обговорення

Вихідні дані мають наступні параметри. Абсорбер працює під тиском $P_{абс}=28$ атм. Склад вихідного аМДЕА: МДЕА $C_{МДЕА}=35$ % мас., піперазину $C_{ПЗ}=5$ % мас. Ступінь карбонізації розчину аМДЕА: на вході на стадію «тонкого» очищення $\alpha_{2в}=0,1$; на виході зі стадії $\alpha_{2н}=0,35$; на вході на стадію «грубого» очищення $\alpha_{1в}=0,35$; на виході $\alpha_{1н}=0,67$. Вміст CO_2 на виході з абсорберу $c(CO_2)_2=0,01$ % об. Особливість алгоритму полягає в пошуку значення концентрації CO_2 на виході зі стадії «грубого» очищення $c(CO_2)_1$, що

дорівнює 5,65 % об. Це значення підібране матеріальним розрахунком за умови рівності витрат потоків тонко та грубо регенованих розчинів з регенератору-рекуператору. Вихідний газ має наступний склад (табл. 1).

Таблиця 1

Параметри вихідного сухого конвертованого газу

Компонент	нм ³ /год	% об.	кг/год	% мас.
H ₂	126978,4	61,64	11301,1	8,34
N ₂	41097	19,95	51371,3	37,90
CO ₂	35761,6	17,36	70235,8	51,81
CO	1030	0,5	1287,5	0,950
Ar	515	0,25	919,3	0,678
CH ₄	618	0,3	441,2	0,326
Всього	206000	100	135556,2	100

Результати розрахунків наведено у табл. 2–6, при цьому враховано фізична абсорбція у воді компонентів газу. На стадію «грубого» очищення поступає суміш: 549670,82 кг/год розчину після тонкого очищення та 529653,48 кг/год грубо регенованого розчину з регенератору-рекуператору. Газ на виході абсорберу є вологим і містить 465 кг/год водяної пари.

Таблиця 2

Параметри сухого газу після стадії «грубого» очищення

Компонент	м ³ /год	% об.	кг/год	% мас.
H ₂	126808,7	70,36	11285,9	13,24
N ₂	41062,7	22,78	51328,3	60,19
CO ₂	10190,6	5,65	20014,4	23,47
CO	1028,6	0,57	1285,8	1,51
Ar	513,9	0,29	917,4	1,08
CH ₄	616,6	0,34	440,3	0,52
Всього	180221,1	100,00	85272,1	100,00

Таблиця 3

Параметри сухого газу після стадії «тонкого» очищення

Компонент	м ³ /год	% об.	кг/год	% мас.
H ₂	126710,0	74,57	11277,2	17,28
N ₂	41042,7	24,15	51303,4	78,62
CO ₂	17,0	0,01	33,4	0,05
CO	1027,8	0,60	1284,7	1,97
Ar	513,3	0,30	916,2	1,40
CH ₄	615,9	0,36	439,7	0,67
Всього	169926,7	100,00	65254,6	100,00

Таблиця 4

Зведений матеріальний баланс процесу очищення по аМДЕА

Прихід аМДЕА			Витрата аМДЕА		
Компонент	кг/год	%	Компонент	кг/год	%
Розчин тонко регенований в тому числі	529653,5	50,00	аМДЕА	409743,3	36,29
аМДЕА	208664,4	39,40	H ₂ O	614149,9	54,39
H ₂ O	312996,7	59,09	CO ₂	105151,1	9,31
CO ₂	7992,4	1,51	H ₂	23,9	0,0021
Розчин грубо регенований в тому числі	529653,5	50,00	N ₂	67,9	0,0060
аМДЕА	201078,8	37,96	CO	2,7	0,0002
H ₂ O	301618,3	56,95	Ar	3,0	0,0003
CO ₂	26956,4	5,09	CH ₄	1,5	0,0001
Всього	1059306,0	100	Всього	1129143,1	100

Таблиця 5

Матеріальний баланс по тонко регенованому розчину

Розчин, в тому числі	Прихід аМДЕА		Витрата аМДЕА	
	кг/год	%	кг/год	%
		529653,5	100,00	549670,6
аМДЕА	208664,4	39,40	208664,4	37,9617
H ₂ O	312996,7	59,09	312996,7	56,9426
CO ₂	7992,4	1,51	27973,3	5,0891
H ₂	–	–	8,8	0,0016
N ₂	–	–	24,9	0,0045
CO	–	–	1,0	0,0002
Ar	–	–	1,1	0,0002
CH ₄	–	–	0,6	0,0001

Таблиця 6

Матеріальний баланс по грубо регенованому розчину

Розчин, в тому числі	Прихід аМДЕА		Витрата аМДЕА	
	кг/год	%	кг/год	%
		1079324,3	100,00	1129143,1
аМДЕА	409743,3	37,96	409743,3	36,29
H ₂ O	614614,9	56,94	614149,9	54,39
CO ₂	54929,7	5,09	105151,1	9,31
H ₂	8,8	0,00081	23,8	0,0021
N ₂	24,9	0,00231	67,8	0,0060
CO	1,0	0,00009	2,7	0,0002
Ar	1,1	0,00010	3,0	0,0003
CH ₄	0,6	0,00005	1,5	0,0001

Аналіз табл. 4–6 в порівнянні з аналогічними даними по розчину моноетаноламіну [10] показує зменшення витрати розчину на 5,5 % при використанні аМДЕА, що сприятиме зменшенню енергетичних витрат на перекачування та регенерацію. Розроблений алгоритм та його реалізація в Excel дозволяють проводити багатоваріантні розрахунки з варіюванням концентраційних параметрів по газу та розчину, та їх температурі.

Кількість теоретичних тарілок абсорбера знаходять числовим інтегруванням виразу:

$$N = \int \frac{dP}{(P - P^*)},$$

де P, P^* – робочий та рівноважний тиск CO_2 , відповідно, Па.

Верхня частина абсорбера. Додаткові вихідні дані: за результатами теплового розрахунку: температура розчину аМДЕА на вході в верхню частину абсорбера $T_1=318$ К, на виході $T_2=331,62$ К.

Алгоритм розрахунку наведено у роботі [10]. Рівноважний тиск CO_2 над розчином МДЕА в залежності від ступеня карбонізації і температури визначається за рівнянням, Па:

$$P_0^* = 10^3 \cdot e^{(2567 + 3.0495 \ln \alpha - 6395.69 / T)}.$$

Зниження рівноважного тиску CO_2 над активованим розчином аМДЕА в порівнянні з МДЕА корегується поправочним коефіцієнтом $K_{\text{нопр}}$. Його залежність від ступеня карбонізації α для умов абсорбції при температурі 50 °С має вигляд:

$$K_{\text{нопр}} = -94,167 \cdot \alpha^3 + 131,09 \cdot \alpha^2 - 64,32 \cdot \alpha + 12,998.$$

Рівноважний тиск CO_2 над розчином аМДЕА з урахуванням $K_{\text{нопр}}$, Па:

$$P^* = P_0^* / K_{\text{нопр}}.$$

Реалізація алгоритму надано в табл. 7. Кількість теоретичних тарілок дорівнює 4,41. З урахуванням ККД тарілки $\eta_T=0,5$ необхідно 8,82 тарілок.

Нижня частина абсорбера. Додаткові вихідні дані: за результатами теплового розрахунку температура розчину аМДЕА на вході $T_1=324,8$ К, на виході $T_2=341,6$ К. Поправочний коефіцієнт $K_{\text{нопр}}$ вище значення ступеня карбонізації $\alpha=0,47$ розраховується за рівнянням:

$$K_{\text{нопр}} = -57,501 \cdot \alpha^3 + 85,52 \cdot \alpha^2 - 42,472 \cdot \alpha + 9,0416.$$

Таблиця 7

Визначення кількості теоретичних тарілок верхньої частини (фрагмент)

№	α	T	P_0^*	$K_{нор}$	P^*	P	N
0	0,100	318,000	231,317	7,783	29,722	280,000	–
1	0,105	318,272	273,086	7,581	36,024	3440,315	0,928
2	0,110	318,545	320,163	7,384	43,361	6600,631	0,482
3	0,115	318,817	372,986	7,192	51,864	9760,946	0,326
48	0,340	331,074	21373,492	2,582	8277,677	151975,135	0,022
49	0,345	331,346	22704,206	2,544	8925,490	155135,450	0,022
50	0,350	331,619	24101,697	2,507	9613,320	158295,765	0,021
Кількість теоретичних тарілок							4,41

Кількість теоретичних тарілок дорівнює 1,935 (табл. 8). З урахуванням ККД тарілки $\eta_T=0,5$ необхідно 3,87 тарілок. Загальна кількість тарілок у абсорбері ≈ 13 , що близько до промислового абсорберу, в якому розташовано 15 тарілок [11].

Таблиця 8

Визначення кількості теоретичних тарілок нижньої частини (фрагмент)

№	α	T	P_0^*	$K_{нор}$	P^*	P	N
0	0,350	324,819	16095,93	2,507	6420,10	89600,0	–
1	0,356	325,155	17360,00	2,463	7049,56	97529,6	0,088
2	0,363	325,491	18704,15	2,421	7727,38	105459,2	0,081
3	0,369	325,827	20132,41	2,381	8456,20	113388,8	0,076
48	0,657	340,945	278994,78	1,744	159946,39	470220,8	0,026
49	0,664	341,281	292718,68	1,714	170791,57	478150,4	0,026
50	0,670	341,617	307019,41	1,681	182628,47	481310,7	0,027
Кількість теоретичних тарілок							1,935

Розрахунки при температурі розчинів на зрошення верхньої та нижньої секцій збільшеної на 10 градусів дали кількість тарілок менше 14. Це свідчить про можливість проводити абсорбцію при дещо підвищених температурах.

4. Висновки

Аналіз розрахунків матеріального балансу в порівнянні з даними по розчину МЕА показав зменшення витрати розчинів на 5,5 % при використанні аМДЕА, що сприятиме зменшенню енергетичних витрат на перекачування та регенерацію. Кількість тарілок абсорберу, що обрахована числовим інтегруванням, відповідає параметрам стандартного абсорберу та дозволяє проводити очищення газу до вмісту 0,01 % CO_2 . Підвищення температури розчинів на 10 градусів на вході в кожену секцію не впливає значимо на кількість тарілок. Таким чином, математичне моделювання двосекційного абсорберу показало реальну можливість заміни 18 % розчину МЕА на 40 %

розчину аМДЕА. Це має бути реалізовано на існуючому обладнанні та не вимагатиме зміни технологічної схеми.

Література

1. Semenova, T. A.; Semenova, T. A. (Ed.) (1977). *Ochistka tekhnologicheskikh gazov*. Moscow: Khimiia, 488.
2. Weiland, R. H., Hatcher, N. A., Nava, J. L. (2010). *Post-combustion CO₂ Capture with Amino-Acid Salts: Optimized Gas Treating*. Available at: https://www.protreat.com/files/publications/43/Manuscript_CO2_Capture_with_Amino_Acids.pdf
3. Yankovskyi, M. A., Demydenko, I. M., Melnykov, B. I., Loboiko, O. Ya., Korona, H. M. (2004). *Tekhnolohiia amiak*. Dnipropetrovsk, UDKhTU, 300.
4. Semenov, V. P.; Semenov, V. P. (Ed.) (1985). *Proizvodstvo ammiaka*. Moscow: Khimiia, 368.
5. Rufford, T. E., Smart, S., Watson, G. C. Y., Graham, B. F., Boxall, J., Diniz da Costa, J. C., May, E. F. (2012). The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 94-95, 123–154. doi: <http://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.06.016>
6. Vakk, E. G., Shuklin, G. V., Leites, I. L. (2011). Poluchenie tekhnologicheskogo gaza dlia proizvodstva ammiaka, metanola, vodoroda i vysshikh uglevodorodov. *Teoreticheskie osnovy, tekhnologiya, katalizatory, oborudovanie, sistemy upravleniia*. Moscow, 480.
7. Combs, G., McGuire, L. (2010). *MDEA Based CO₂ Removal System Process Simulation*. Louisiana. Available at: <http://www.chemengservices.com/tech71.html>
8. *Aminovaya ochistka*. GazSerf. Available at: <http://gazsurf.com/ru/gazopererabotka/oborudovanie/modelnyj-ryad/item/aminovaya-ochistka>
9. Kontsevoi, A. L., Lukianchuk, T. O., Kontsevoi, S. A. (2018). Modeliuvannia ochyshchennia hazu vid oksydu karbonu (IV) rozchynom metyldietanolaminu. *Internauka*, 15 (55), 28–32.
10. Kontsevoi, A. L., Kontsevoi, S. A. (2019). Modeliuvannia dvopotokovoho ochyshchennia hazu vid oksydu karbonu (IV) rozchynom monoetanolaminu. *Visnyk Cherkaskoho derzhavnoho tekhnolohichnoho universytetu. Seriya: tekhnichni nauky*, 3, 68–75.
11. *Spravochnik azotchika: Fiziko-khimicheskie svoistva gazov i zhidkosti. Proizvodstvo tekhnologicheskikh gazov. Ochistka tekhnologicheskikh gazov. Sintez ammiaka* (1986). Moscow: Khimiia, 512.