

Концевой Андрій Леонідович

*кандидат технічних наук, доцент,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*

Концевой Андрей Леонидович

*кандидат технических наук, доцент
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»*

Kontsevoi Andrii

*PhD, Associate Professor
National Technical University of Ukraine
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*

Лук'янчук Тетяна Олександрівна

*магістр
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*

Лукьянчук Татьяна Александровна

*магистр
Национального технического университета Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»*

Lukianchuk Tetiana

*Master of the
National Technical University of Ukraine
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*

Концевой Сергій Андрійович

*кандидат технічних наук, доцент
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*

Концевой Сергей Андреевич

*кандидат технических наук, доцент
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»*

Kontsevoi Serhii

*PhD, Associate Professor
National Technical University of Ukraine
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*

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

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ОЧИСТКИ ГАЗА ОТ ОКСИДА КАРБОНА (IV)
РАСТВОРОМ МЕТИЛДИЭТАНОЛАМИНА**

**MODELING GAS PURIFICATION FROM CARBON OXIDES (IV)
BY METHYLDIETHANOLAMINE SOLUTION**

Анотація. Порівняно хімізм очищення технологічного газу розчинами моноетаноламіну (МЕА) і метилдіетаноламіну (МДЕА). Виконано порівняльні розрахунки матеріального, теплового балансів та насадкового абсорберу в середовищі Excel. Апроксимовані залежності рівноважного парціального тиску над розчином МДЕА в залежності від ступеня карбонізації розчину і температури. Апроксимовані залежності коефіцієнту, що враховує зниження парціального тиску над активованим розчином, від ступеня карбонізації для умов абсорбції. Зроблено висновок про цілковиту можливість заміни на вітчизняних підприємствах розчину МЕА на активований розчин МДЕА без заміни обладнання і зміни технологічної схеми.

Ключові слова: технологічний газ, оксид карбону (IV), метилдіетаноламін, піперазин, кінетична модель, насадковий абсорбер.

Аннотация. Проведено сравнение химизма очистки технологического газа растворами моноэтаноламина (МЭА) и метилдиэтанолamina (МДЭА). Выполнены сравнительные расчеты материального, теплового балансов и насадочного абсорбера в среде Excel. Аппроксимированы зависимости равновесного парциального давления над раствором МДЭА в зависимости от степени карбонизации раствора и температуры. Аппроксимированы зависимости коэффициента, учитывающего снижение парциального давления над активированным раствором, от степени карбонизации для условий абсорбции. Сделан вывод о полной возможности замены на отечественных предприятиях раствора МЭА на активированный раствор МДЭА без замены оборудования и изменения технологической схемы.

Ключевые слова: технологический газ, оксид углерода (IV), метилдиэтанолamin, пиперазин, кинетическая модель, насадочный абсорбер.

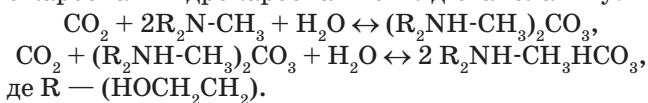
Summary. The chemical purification of technological gas with solutions of monoethanolamine (MEA) and methyldiethanolamine (MDEA) is relatively comparable. Comparative calculations of material, thermal balances and surface absorber are executed in Excel. The equilibrium partial pressure over the MDEA solution, depending on the degree of carbonization of the solution and the temperature, is approximated. Dependence of the coefficient reduction of partial pressure over the activated solution from the degree of carbonization for the conditions of absorption is approximated. Replacing the MEA solution with an activated MDEA solution without replacing the equipment and changing the process flow scheme in Ukrainian enterprises is proposed.

Key words: synthesis-gas, oxide carbon (IV), methyldiethanolamine, piperasein, kinetic model, surface absorber.

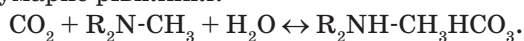
Постановка проблеми. Для отримання аміаку необхідно реалізувати кілька послідовних стадій виробництва технологічного газу. Одна з цих стадій полягає в очищенні технологічного газу від оксиду карбону (IV) абсорбційними методами, насамперед, розчином моноетаноламіну (МЕА) або активованим гарячим розчином поташу. В останні роки набуває популярності спосіб очищення зі застосуванням активованого розчину метилдіетаноламіну (аМДЕА) — це основний абсорбент метилдіетаноламін $(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{N}-\text{CH}_3$ — третинний амін (концентрація до 50%) та активатор піперазин $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ (діетилендіамін) — вторинний алканоламін (концентрація до 5%) [1].

Аналіз закордонного досвіду дав підстави задуматись щодо можливості заміни розчину абсорбенту МЕА розчином аМДЕА на українських заводах, що обумовлює необхідність виявити всі переваги і недоліки та обґрунтувати такий перехід.

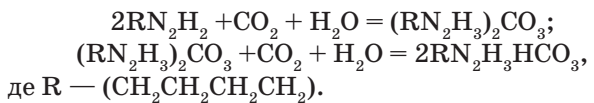
Аналіз хімізму процесу абсорбції показує, що при взаємодії CO_2 з МДЕА кінцевими продуктами є карбонат і гідрокарбонат метилдіетаноламіну:



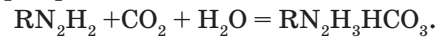
Сумарне рівняння:



Піперазин взаємодіє з CO_2 за аналогічними реакціями з утворенням карбонату і гідрокарбонату піперазину:



Сумарне рівняння:



Таким чином CO_2 поглинається всіма компонентами розчину абсорбенту, що дозволяє досягнути кінцевої концентрації 0,01% в очищеному технологічному газі.

Типова однопотокова технологічна схема для видалення CO_2 розроблена Chem-Engineering Services і має продуктивність за аміаком 1550 т/добу [2]. Ще один варіант очищення синтез-газу із застосуванням активованого аМДЕА розроблена фірмою «BASF» [3]. Російська компанія «ГазСерф» розробила свій варіант амінового очищення продуктивністю за аміаком 1000 т/добу [4].

Результати. Нами в середовищі MS Excel за алгоритмами [5] для одно потокової схеми продуктивністю за аміаком 600 т/добу розраховано матеріальні, теплові баланси абсорбції та насадковий абсорбер стосовно розчину МЕА. Для порівняння за цими ж алгоритмами виконано ті ж самі розрахунки для розчину аМДЕА з наступними вихідними даними. Витрата вихідного газу, що подається на очищення, $V_0 = 91150 \text{ м}^3/\text{год}$. Температура аМДЕА на вході $T_{\text{вх}} = 318 \text{ К}$. Концентрація МДЕА на вході в абсорбер $S_{\text{МДЕА}} = 35\% \text{ мас}$. Концентрація піперазину (ПЗ) у аМДЕА $S_{\text{ПЗ}} = 5\% \text{ мас}$. Кінцева концентрація CO_2 $W_{\text{к}}(\text{CO}_2) = 0,01\%$. Ступінь карбонізації розчину

на вході $X_{Вх} = 0,1$. Ступінь карбонізації розчину на виході $X_{Вих} = 0,5$. Тиск у абсорбері $P_{абс} = 25$ атм. Діаметр абсорбера $D = 2,54$ м. Об'ємна частка компонентів у вихідній газовій суміші, %: $W(CO_2) = 17,54$; $W(CO) = 0,499$; $W(H_2) = 61,454$; $W(CH_4) = 0,269$; $W(N_2) = 19,729$; $W(Ar) = 0,259$; $W(H_2O) = 0,25$.

Витрата очищеного газу в першому наближенні V_{κ} , м³/год:

$$V_{\kappa} = \frac{V_0 \cdot (100 - W(CO_2))}{100 - W_{\kappa}(CO_2)};$$

$$V_{\kappa} = \frac{91150 \cdot (100 - 17,54)}{100 - 0,01} = 75170.$$

Ця цифра уточнюється при ітераційному розрахунку в середовищі Excel.

Таблиця 1

Матеріальний баланс процесу очищення по газу

Компонент (прихід)	нм ³ /год	%	кг/год	%
CO ₂	15987,71	17,54	31399,86	52,15
CO	454,84	0,50	568,55	0,94
H ₂	56015,32	61,45	4985,36	8,28
CH ₄	245,19	0,27	175,07	0,29
N ₂	17982,98	19,73	22478,73	37,33
Ar	236,08	0,26	421,40	0,70
H ₂ O	227,88	0,25	183,21	0,30
Сума	91150,00	100,00	60212,18	100,00
Компонент (витрата)	нм ³ /год	%	кг/год	%
CO ₂	7,52	0,010	14,76	0,05
CO	454,31	0,605	567,89	1,97
H ₂	55955,50	74,456	4980,04	17,26
CH ₄	244,79	0,326	174,78	0,61
N ₂	17969,18	23,910	22461,47	77,86
Ar	235,66	0,314	420,66	1,46
H ₂ O	285,64	0,380	229,53	0,80
Сума	75152,60	100,00	28849,14	100,00

Визначення витрати аМДЕА вимагає деяких попередніх розрахунків.

Густина розчину аМДЕА, кг/м³:

$$\rho(MDEA) = 1157,767 + 0,957 \cdot (C_{MDEA} + C_{ПЗ}) - 0,533 \cdot T_{Вх} = 1026,55.$$

Молярна концентрація водного розчину МДЕА, кмоль/м³:

$$C_M(MDEA) = \frac{\rho(aMDEA) \cdot C(MDEA)}{M(MDEA) \cdot 100};$$

$$C_M(MDEA) = \frac{1026,55 \cdot 35}{119 \cdot 100} = 3,01.$$

Молярна концентрація водного розчину піперазину, кмоль/м³:

$$C_M(ПЗ) = \frac{1026,55 \cdot 5}{86 \cdot 100} = 0,6.$$

Сумарна концентрація поглиначів CO₂, кмоль/м³:
C_M(аМДЕА) = 3,61. Витрати розчину аМДЕА, м³/год:

$$L_{aMDEA} = \frac{V_{abs}}{22,4 \cdot C_M(aMDEA) \cdot (X_{Вих} - X_{Вх})},$$

де V_{abs} — об'єм абсорбованого CO₂, м³/год — визначається з таблиці 1.

$$L_{aMDEA} = \frac{15980}{22,4 \cdot 3,61 \cdot (0,5 - 0,1)} = 494.$$

Витрати розчину аМДЕА, кг/год:

$$494 \cdot 1026,55 = 507115.$$

Кількість фізично абсорбованих компонентів газової суміші при робочих умовах, м³/год, визначається за їх розчинністю у воді при нормальних умовах Si:

$$Pi = \frac{Si \cdot B(H_2O) \cdot 273 \cdot P_{абс} \cdot W(i)}{T_{Вх} \cdot 100},$$

де B(H₂O) витрата води, м³/год.

$$B(H_2O) = L_{aMDEA} \cdot (1 - C_{MDEA}/100 - C_{ПЗ}/100) = 494 \cdot (1 - 0,35 - 0,05) = 296,4,$$

$$S_{CO} = 0,0165; S_{H_2} = 0,0153; S_{CH_4} = 0,0237;$$

$$S_{N_2} = 0,011; S_{Ar} = 0,0252 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ води.}$$

Матбаланс процесу очищення по рідкій фазі наведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Матеріальний баланс процесу очищення по аМДЕА

Прихід аМДЕА			Витрата аМДЕА		
Компонент	кг/год	%	Компонент	кг/год	%
аМДЕА	202846,98	40,0	аМДЕА	202845,98	37,67
H ₂ O	296421,56	58,5	H ₂ O	296375,23	55,04
CO ₂	7847,42	1,5	CO ₂	39232,52	7,29
			CO	0,65	0,0001
			H ₂	5,32	0,0010
			CH ₄	0,29	0,0001
			N ₂	17,26	0,0032
			Ar	0,74	0,0001
Сума	507114,96	100	Сума	538478,00	100,00

Розрахунок теплового балансу процесу очищення зводиться до розрахунку температури розчину на виході із абсорбера T_{вих}, К:

$$T_{Вих} = T_{2x} + \frac{G(!_2)abs \cdot Q}{G(aMDEA) \cdot Cp_{oMDEA}},$$

де Q — усереднений тепловий ефект абсорбції (Q = 1216 кДж/кг CO₂) [1]; G(CO₂)_{abs} — кількість абсорбованого CO₂, кг/год — визначається з таблиці 1; G(aMDEA) — витрата відпрацьованого розчину, кг/год — див. таблицю 2; Cp_{aMDEA} — середня теплоємність розчину аМДЕА (Cp_{aMDEA} = 3,2 кДж/(кг·К)).

$$T_{Bux} = 318 + \frac{31384,67 \cdot 1216}{538478 \cdot 3.2} = 340.$$

Кінетичний розрахунок абсорберу. В агрегаті синтезу аміаку потужністю 600 т/добу працює насадковий абсорбер діаметром 2,54 м з трьома шарами насадки висотою 4,6 м кожний. При абсорбції добре розчинених газів швидкість поглинання у цілому лімітується швидкістю масовіддачі у газовій фазі незалежно від виду абсорбенту. Саме тому нами використані кінетичні дані для абсорбції CO₂ розчином МЕА [6]. Об’ємний коефіцієнт масопередачі, м³/(м³·год·Па), при ступені карбонізації *x* менше 0,3 прийнято рівним 0,0051, при 0,3 < *x* < 0,5 рівним 0,00153, при *x* > 0,5 рівним 0,001175.

Попередньо нами апроксимовані літературні дані [1] значень рівноважного парціального тиску P*_{CO₂} над розчином МДЕА в залежності від ступеня карбонізації розчину *X* і температури *T* абсорбції, кПа: lnP*_{CO₂} = 25,67 + 3,0495·ln *X* — 6395,69/*T*.

Враховано, що рівноважний тиск CO₂ над активованим розчином аМДЕА нижче, ніж над чистим розчином МДЕА, і отримано залежність поправочного коефіцієнту Клопр від ступеня карбонізації *X* для умов абсорбції при температурі 50 °С: Клопр = -94,167 *X*³ + 131,09 *X*² - 64,32 *X* + 12,998.

Об’єм поглинутого CO₂ за годину у верхньому шарі V_{abs₁}, м³:

$$V_{abs_1} = (X_n - X_o) \cdot C_{M(aMDEA)} \cdot L_{aMDEA} \cdot 22,4;$$

$$V_{abs_1} = (0,104 - 0,1) \cdot 3,61 \cdot 494 \cdot 22,4 = 159,8.$$

Концентрація CO₂ у нижньому перерізі шару, %:

$$W_1(CO_2) = \frac{\left(\frac{V_k \cdot W_k(CO_2)}{100} + V_{abs_1} \right) \cdot 100}{V_k + V_{abs_1}};$$

$$W_1(CO_2) = \frac{\left(\frac{75152,6 \cdot 0,01}{100} + 159,8 \right) \cdot 100}{75152,6 + 159,8} = 0,222.$$

Висота насадки в шарі H₁, м:

$$H_i = \frac{V_{abs_i}}{K_i \cdot \Delta P_i \cdot 0,785 \cdot D^2},$$

де V_{abs_i} — витрата абсорбованого CO₂, м³/год; K_i — об’ємний коефіцієнт масопередачі, м³/(м³·год·Па); ΔP_i — середньо логарифмічна рушійна сила, Па; D — діаметр абсорберу, м.

Розрахунки середнього і нижнього шарів виконуються аналогічно, при цьому витрата газу на вході у шар 1 визначається як V₁ = V_k + V_{abs₁}; у шар 2 — V₂ = V_k + V_{abs₁} + V_{abs₂}; у шар 3 — V₃ = V_k + V_{abs₁} + V_{abs₂} + V_{abs₃}. Аналогічно враховується витрата (м³/год) CO₂ в розрахунку концентрації CO₂ у нижньому перерізі шару. Загальна висота шарів насадки складає 13 м і це на 0,5 м вище в порівнянні з розрахованою нами висотою насадки для розчину МЕА, але менше геометричної висоти насадки промислового апарату, яка дорівнює 13,8 м. Більш високий рівноважний тиск CO₂ над розчином МДЕА в порівнянні з розчином МЕА не заважає глибокому очищенню технологічного газу, звісно, завдяки активатору піперазину.

Висновки. В результаті математичного моделювання насадкового абсорберу отримано основні показники при застосуванні розчину аМДЕА (40% ; 3,61 кмоль/м³) замість розчину МЕА (18% ; 2,94 кмоль/м³), що показали цілковиту можливість заміни розчину МЕА на розчин аМДЕА без заміни обладнання і технологічної схеми, при цьому абсорбцію можна проводити при дещо підвищених температурах.

Таблиця 3

Вихідні (1 і 2) і розрахункові (3–9) дані насадкового абсорберу

Параметр	Верхній шар	Середній шар	Нижній шар
1. Ступінь карбонізації розчину на вході <i>X_в</i>	0,1	0,104	0,25
2. Ступінь карбонізації розчину на виході <i>X_н</i>	0,104	0,25	0,5
3. Концентрація CO ₂ на вході, % / парціальний тиск, кПа	0,222/5,55	7,39/184,9	17,54/438,5
4. Концентрація CO ₂ на виході, % / парціальний тиск, кПа	0,01/0,25	0,222/5,55	7,39/184,9
5. Рівноважний тиск CO ₂ на вході, кПа	0,0345	1,591	63,43
6. Рівноважний тиск CO ₂ на виході, кПа	0,03	0,0345	1,591
7. Середня рушійна сила, Па	1645	50746	267817
8. Об’єм абсорбованого CO ₂ , м ³ /год	159,8	5832,7	9987,5
9. Висота насадки, м	3,76	4,45	4,81

Література

1. Вакк Э. Г. Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов. Теоретические основы, технология, катализаторы, оборудование, системы управления: Учебное пособие / Э. Г. Вакк, Г. В. Шуклин, И. Л. Лейтес. — М., 2011. — 480 с.
2. Combs G., McGuire L. MDEA Based CO₂ Removal System Process Simulation [Электронный ресурс]. — Луизиана, 2007. — Режим доступа: <http://www.chemengservices.com/tech71.html> — відкритий.
3. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies [Текст] / Т. Е. Rufford, S. Smart, G. С. У. Watson, В. F. Graham, J. Boxall, J. С. Diniz da Costa, Е. F. Maya // Электронне видання, Journal of Petroleum Science and Engineering, September 2012.
4. «ГазСёрф» Аминовая очистка. [Электронный ресурс]. — РФ, 2017. — Режим доступа: <http://gazsurf.com/ru/gazopererabotka/oborudovanie/modelnyj-ryad/item/aminovaya-ochistka> — відкритий.
5. Концевой А. Л. Навчальний посібник з дисципліни «Комп'ютерні технології у науковій та інженерній діяльності в технології неорганічних речовин» для студентів спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин» хіміко-технологічного факультету. / Укладачі: А. Л. Концевой, С. А. Концевой — НТУУ «КПІ», 2015. — 378 с.
6. Семенова Т. А. Очистка технологических газов / под ред. Т. А. Семеновой. — М.: Химия, 1977. — 488 с.