

УДК 661.531

Технические науки

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 РЕГЕНЕРАЦІЇ РОЗЧИНУ

МЕТИЛДІЕТАНОЛАМІНУ

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕГЕНЕРАЦИИ РАСТВОРА

МЕТИЛДИЭТАНОЛАМИНА

MODELING REGENERATION OF METHYLDIETHANOLAMINE

SOLUTION

***Анотація.** Апроксимовані залежності рівноважного парціального тиску над розчином МДЕА від ступеня карбонізації розчину і температури. Апроксимовані залежності коефіцієнту, що враховує зниження парціального тиску над активованим розчином, від ступеня карбонізації для умов регенерації. Виконано розрахунки матеріального, теплового балансів та тарілчастого десорберу в середовищі Excel. Зроблено висновок про цілковиту можливість заміни на вітчизняних підприємствах розчину МЕА на активований розчин МДЕА без заміни регенератору і зміни технологічної схеми.*

***Ключові слова:** технологічний газ, оксид карбону (IV), метилдіетаноламін, піперазин, кінетична модель, тарілчастий регенератор.*

Аннотация. Аппроксимированы зависимости равновесного парциального давления над раствором МДЭА от степени карбонизации раствора и температуры. Аппроксимированы зависимости коэффициента, учитывающего снижение парциального давления над активированным раствором, от степени карбонизации для условий регенерации. Выполнены расчеты материального, теплового балансов и тарельчатого регенератора в среде Excel. Сделан вывод о полной возможности замены на отечественных предприятиях раствора МЭА на активированный раствор МДЭА без замены регенератора и изменения технологической схемы.

Ключевые слова: технологический газ, оксид углерода (IV), метилдиэтанолламин, пиперазин, кинетическая модель, тарельчатый регенератор.

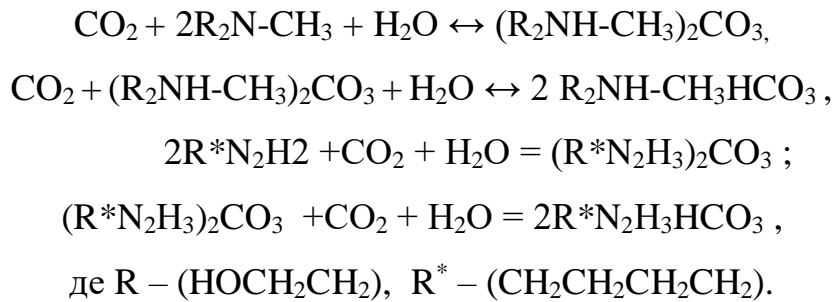
Summary. The equilibrium partial pressure over the MDEA solution, depending on the degree of carbonization of the solution and the temperature, is approximated. Dependence of the coefficient reduction of partial pressure over the activated solution from the degree of carbonization for the conditions of regeneration is approximated. Comparative calculations of material, thermal balances and regenerator are executed in Excel. Replacing the MEA solution with an activated MDEA solution without replacing the regenerator and changing the process flow scheme in Ukrainian enterprises is proposed.

Key words: Synthesis-gas, oxide carbon (IV), methyldiethanolamine, piperazine, kinetic model, regenerator.

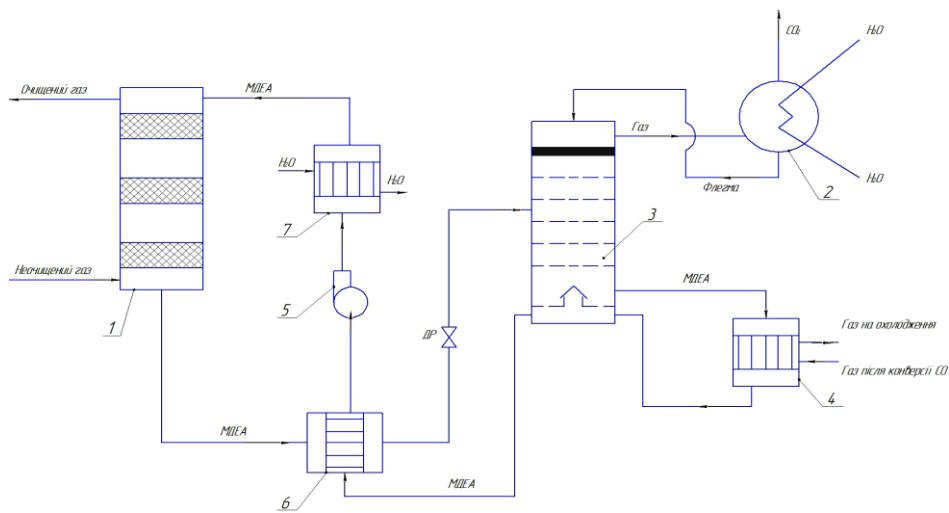
Постановка проблеми. У нашій статті [1] розглянута стадія абсорбції очищення технологічного газу від оксиду карбону (IV) зі застосуванням активованого піперазином розчину метилдіетаноламіну. Аналіз отриманих даних показав цілковиту можливість заміни абсорбенту

моноетаноламіну (МЕА) розчином аМДЕА з використанням насадкового абсорберу.

При підвищенні температури і зниженні тиску регенерація відпрацьованого розчину базується на перебігу зворотних реакцій розкладання карбонату і гідрокарбонату метилдіетаноламіну та піперазину:



Принципова технологічна схема (продуктивність за аміаком 600 т/добу) однопотокowego очищення технологічного газу від оксиду карбону (IV) розчином МЕА на підприємствах «Азот», яка може бути використана і при застосуванні розчину аМДЕА, представлена на рисунку 1 [2; 4].



- 1 – абсорбер; 2 – холодильник – сепаратор; 3 – регенератор; 4 – кип’ятильник;
5 – насос; 6 – теплообмінник; 7 – холодильник; ДР - дросель

Рис. 1. Схема однопотокowego очищення газу від оксиду карбону (IV) розчинами амінів

Результати. Нами в середовищі MS Excel за алгоритмами [3] розраховано матеріальні, теплові баланси регенерації відпрацьованого розчину та тарілчастий регенератор (десорбер) стосовно розчину МЕА. Для порівняння за цими ж алгоритмами виконано ті ж самі розрахунки для розчину аМДЕА з вихідними даними і результатами розрахунку матеріального балансу по газовій і рідкій фазах, що надані в статті [1]. Матеріальні і теплові розрахунки регенерації відпрацьованого розчину аМДЕА виконані з наступними вихідними даними: температура газу на виході із сепаратору поз.2: 50 °С, тиск насиченої пари $P_2^* = 55,2$ мм рт.ст., тиск $P_2 = 1,6$ атм. Температура вологого газу на виході з регенератору: 100 °С, тиск насиченої пари $P_3^* = 760$ мм рт.ст.; тиск на виході з регенератору поз.3: $P_3 = 1,62$ атм. З даних матеріального балансу за газом [1] склад сухого газу на виході з регенератору і з сепаратору визначається через витрати поглинутих компонентів – таблиця 1.

Таблиця 1

Склад сухого газу після регенерації розчину

Компонент:	кг/год	% мас	м ³ /год	% об
CO ₂	31384,67	99,92	15977,65	99,53
CO	0,66	0,0021	0,53	0,0033
H ₂	5,40	0,0172	60,51	0,3769
CH ₄	0,29	0,0009	0,41	0,0026
N ₂	17,51	0,0558	14,01	0,0873
Ar	0,75	0,0024	0,42	0,0026
Всього	31409,29	100,00	16053,54	100,00

Вологість газу на виході з холодильника – сепаратору поз. 2, частка:

$$N_2 = \frac{P_2^*}{P_2} = \frac{V_2}{V_g + V_2}; N_2 = \frac{55,2}{1,6 \cdot 760} = 0,045,$$

звідки (витрата сухого газу $V_g=16053,54$) витрата водяної пари V_2 , м³/год:

$$V_2 = \frac{N_2 \cdot V_g}{1 - N_2}, \quad V_2 = \frac{0.045 \cdot 16053.54}{1 - 0.045} = 763.40.$$

Таблиця 2

Склад вологого газу на виході із холодильника – сепаратору

Компонент:	кг/год	% мас	м ³ /год	% об
CO ₂	31384,67	98,01	15977,65	95,01
CO	0,66	0,0021	0,53	0,0032
H ₂	5,40	0,0169	60,51	0,3598
CH ₄	0,29	0,0009	0,41	0,0024
N ₂	17,51	0,0547	14,01	0,0833
Ar	0,75	0,0023	0,42	0,0025
H ₂ O	613,45	1,92	763,40	4,54
Всього:	32022,74	100,00	16816,94	100,00

Водяна пара, що виноситься з газом з холодильника – сепаратору, має бути компенсована постійним підживленням схеми знесолею водою.

Відносна вологість газу на виході з регенератору поз. 3, частка:

$$N_3 = \frac{P_3^*}{P_3} = \frac{V_3}{V_g + V_3}; \quad N_3 = \frac{760}{1.62 \cdot 760} = 0,617,$$

звідки визначаємо витрату водяної пари, м³/год:

$$V_3 = \frac{N_3 \cdot V_g}{1 - N_3}, \quad V_3 = \frac{0.617 \cdot 16053.54}{1 - 0.617} = 25892,80.$$

Кількість сконденсованої води у холодильнику – сепараторі поз.2, що повертається як флегма у регенератор поз.3, кг/год:

$$G_f = 20806,71 - 613,45 = 20193,26.$$

Склад вологого газу на виході з регенератору

Компонент:	кг/год	% мас	м ³ /год	% об
CO ₂	31384,67	60,11	15977,65	38,09
CO	0,66	0,0013	0,53	0,0013
H ₂	5,40	0,0103	60,51	0,1443
CH ₄	0,29	0,0006	0,41	0,0010
N ₂	17,51	0,0335	14,01	0,0334
Ar	0,75	0,0014	0,42	0,0010
H ₂ O	20806,71	39,85	25892,80	61,73
Всього:	52216,01	100,00	41946,34	100,00

Метою теплового балансу регенерації є розрахунок витрат теплоти, що вноситься з конвертованим газом в кип'ятильник поз.4.

Вихідні дані: середня теплоємність розчину аМДЕА, кДж/(кг·К): $C_{p\text{сер}} = 3,2$; теплоємність вологого газу на виході з регенератору, кДж/(кмоль·°C): $C_{p\text{вг}} = 35$; температура розчину аМДЕА на вході в регенератор і вологого газу на виході з нього, °C: $t_{\text{вх}} = 100$; температура розчину після кип'ятильника аМДЕА, °C: $t_{\text{вих}} = 120$; температура конденсату на виході сепаратору поз. 2, °C: $t_{\text{к}} = 50$; теплота десорбції CO₂, кДж/кг CO₂: $Q_{\text{CO}_2} = 1216$; теплота випаровування води в регенераторі, кДж/кг: $Q_{\text{вип}} = 2200$. Витрати розчину розраховані у нашій статті [1].

Основними статтями приходу теплового балансу є:

– теплота, що вноситься з розчином аМДЕА, кДж/год:

$$Q_1 = G_1 \cdot t_{\text{вх}} \cdot C_{p\text{сер}}; \quad Q_1 = 538478 \cdot 100 \cdot 3,2 = 172312960;$$

– теплота конденсату – флегми, кДж/год:

$$Q_2 = G_f \cdot t_{\text{к}} \cdot C_{p\text{води}}; \quad Q_2 = 20193,26 \cdot 50 \cdot 4,19 = 4230489,5,$$

де $C_{p\text{води}}$ - середня теплоємність води, кДж/(кг·°C);

- теплота $Q_{кг}$, що вноситься з конвертованим газом у кип'ятильник, кДж/год: визначається як невідоме з теплового балансу.

Основними статтями витрат теплового балансу є:

- теплота, що виноситься вологим газом з регенератору, кДж/год:

$$Q_3 = V \cdot t_{вх} \cdot C_{рвг} / 22,4; Q_3 = 41946,34 \cdot 100 \cdot 35 / 22,4 = 6554115;$$

- теплота реакції десорбції CO_2 і випаровування води, кДж/год:

$$Q_4 = Q_{CO_2} \cdot m_{CO_2} + Q_{вип} \cdot V_3 \cdot 18 / 22,4;$$

$$Q_4 = 1216 \cdot 31385 + 2200 \cdot 20806,71 = 38163753,2 + 45774771,2,$$

де m_{CO_2} – маса десорбованого CO_2 , кг/год [1];

- теплота, що виноситься регенованим розчином аМДЕА, кДж:

$$Q_5 = G_0 \cdot t_{вих} \cdot C_{рсер}; Q_5 = 507114,96 \cdot 120 \cdot 3,2 = 194732144,6;$$

- втрати теплоти (5 % від приходу), кДж:

$$Q_{втрат} = (Q_1 + Q_2 + Q_{кг}) \cdot 0,05$$

Таким чином, з рівняння теплового балансу:

$$Q_1 + Q_2 + Q_{кг} = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_{втрат}.$$

визначається теплота, що вноситься з конвертованим газом, кДж:

$$Q_{кг} = (Q_3 + Q_4 + Q_5 - 0,95 \cdot Q_1 - 0,95 \cdot Q_2) / 0,95 = 123693165,2.$$

Отже, питомі витрати теплоти на 1 м^3 абсорбованого CO_2 складають,:

$$q_{п} = Q_{кг} / П(CO_2) = 123693165,2 / 15980 = 7740 \text{ кДж/м}^3,$$

де $П(CO_2)$ – витрата абсорбованого CO_2 , $\text{м}^3/\text{год}$ [1].

Таблиця 4

Тепловий баланс регенератору

Прихід	кДж/год	%
теплота з розчином аМДЕА	172312960	57,39
теплота конденсату – флегми	4230489,5	1,41
теплота з конвертованим газом	123693165,2	41,20
Всього	300236614,7	100,00
Витрата	кДж/год	%
Теплота з вологим газом	6554115	2,18
теплота десорбції CO ₂	38163753,2	12,71
теплота випаровування води	45774771,2	15,25
теплота регенованого розчину	194732144,6	64,86
втрати теплоти	15011830,7	5,00
Всього	300236614,7	100

Відмітимо, що витрата теплоти на регенерацію моноетаноламіну в промислових однопотокових схемах складає від 6600 – 7800 [2] до 11300 [4] кДж/м³. Зауважимо, що розрахунком не враховано десорбція частини CO₂ і випаровування певної кількості води при дроселюванні з 25 до 1,62 атм. Врахування цих процесів зменшить розрахункові витрати теплоти.

Кінетичний розрахунок десорберу (регенератору). Розрахунок тарілчастого десорберу зводиться до визначення кількості теоретичних тарілок Nm числовим інтегруванням виразу: $Nm = \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P^* - P}$, де P – робочий тиск CO₂, кПа; P^* – рівноважний тиск, CO₂, кПа.

Попередньо нами апроксимовані дані [2] значень рівноважного парціального тиску $P^*_{CO_2}$ над розчином МДЕА в залежності від ступеня карбонізації розчину X і температури T десорбції, кПа:

$$P^*_{CO_2} = \exp(26,21 + 2,8074 \cdot \ln X - 6722/T) \quad (1)$$

Враховано, що рівноважний тиск CO_2 над активованим розчином аМДЕА нижче, ніж над чистим розчином МДЕА, і отримано залежність поправочного коефіцієнту $K_{\text{попр}}$ від ступеня карбонізації X для умов десорбції при температурі 100°C :

$$K_{\text{попр}} = -52,417X^3 + 68,411X^2 - 33,055X + 7,8356. \quad (2)$$

Таким чином рівноважний тиск CO_2 над активованим розчином аМДЕА дорівнює, кПа:

$$P^* = P^*_{\text{CO}_2} / K_{\text{попр}}. \quad (3)$$

Вихідні дані: ступінь карбонізації розчину на вході $X_{\text{вх}} = 0,5$; ступінь карбонізації розчину на виході $X_{\text{вих}} = 0,1$ кмоль CO_2 /кмоль аМДЕА. Кількість кроків інтегрування $n = 50$.

Зміна ступеня карбонізації на один крок інтегрування:

$$dX = \frac{X_{\text{вх}} - X_{\text{вих}}}{n} = \frac{0,5 - 0,1}{50} = 0,008.$$

Зміна температури розчину аМДЕА на один крок інтегрування:

$$dT = \frac{T_{\text{вих}} - T_{\text{вх}}}{n} = \frac{393 - 373}{50} = 0,4.$$

Робочий парціальний тиск CO_2 у верхній частині регенератору, кПа:

$$P_{\text{в}} = P_3 \cdot N_{\text{CO}_2} \cdot 101325 / 1000 / 100;$$

$$P_{\text{в}} = 1,62 \cdot 38,09 \cdot 101325 / 1000 / 100 = 62,52,$$

де N_{CO_2} – вміст CO_2 у вологому газі на виході з регенератору, % (див. таблицю 3).

Враховуючи наявність значень робочого і рівноважного тисків у верхній частині регенератору, розраховуємо коефіцієнт перерахунку рівноважного тиску у робочий, який використовується надалі на кожному кроці інтегрування для визначення робочих парціальних тисків CO_2 через значення рівноважних:

$$K_{\text{пр}} = P_{\text{в}} / P^*_{\text{в}}; \quad K_{\text{пр}} = 62,52 / 276,43 = 0,2262,$$

де P^*_B – рівноважний тиск CO_2 над розчином аМДЕА при значенні ступеню карбонізації $X_I=0.5$ і при $T_1=373$ К (крок 50 таблиці 5).

Для розрахунку кількості тарілок регенератора необхідно провести числове інтегрування – таблиця 5. На кожному кроці розраховують:

- ступінь карбонізації розчину, кмоль CO_2 /кмоль аМДЕА:
 $X_i = X_{i-1} + dX$;
- температуру розчину аМДЕА, К: $T_i = T_{i-1} - dT$.;
- рівноважний тиск CO_2 над розчином МДЕА $P^*_{iCO_2}$ за рівнянням (1), кПа;
- поправочний коефіцієнт $K_{попр\ i}$ за рівнянням (2);
- рівноважний тиск CO_2 над розчином аМДЕА P^*_i за рівнянням (3), кПа;
- парціальний тиск CO_2 над розчином аМДЕА P_i з використанням коефіцієнту перерахунку: $P_i = P^*_i \cdot K_{np}$, кПа.

Необхідна кількість тарілок на один крок інтегрування: $N_i = \frac{\Delta P_i}{P^*_i - P_i}$,

де ΔP_i – крок інтегрування – визначається як: $\Delta P_i = P_i - P_{i-1}$.

Теоретична кількість тарілок для регенератору (див. таблицю 5):

$$N_m = \sum_{i=1}^{50} N_i = 1,2737 .$$

Враховуючи ККД тарілки $\eta_T = 0,5$, необхідна кількість тарілок у регенераторі: $N = \frac{N_m}{0,5} \approx 3$.

Таблиця 5

**Розрахунок тарілчастого регенератору числовим інтегруванням
(фрагмент)**

№	X	T	ln(P* _{CO2})	P* _{CO2}	Kпопр	P*	P	N
1	0,1080	392,6	2,8392	17,1027	4,9976	3,4222	0,7740	0,0603

2	0,1160	392,2	3,0224	20,5403	4,8399	4,2439	0,9599	0,0566
3	0,1240	391,8	3,1921	24,3400	4,6887	5,1912	1,1742	0,0533
11	0,1880	388,6	4,2192	67,9779	3,6909	18,4178	4,1658	0,0363
12	0,1960	388,2	4,3184	75,0648	3,5902	20,9081	4,7291	0,0348
13	0,2040	387,8	4,4128	82,5004	3,4944	23,6095	5,3401	0,0334
48	0,4840	373,8	6,1891	487,4168	1,9196	253,9115	57,4307	0,0122
49	0,4920	373,4	6,2159	500,6364	1,8898	264,9217	59,9210	0,0121
50	0,5000	373	6,2419	513,8117	1,8587	276,4323	62,5245	0,0122
							ΣN	1,2737

Завдяки більш високому рівноважному тиску CO₂ над розчином аМДЕА в порівнянні з розчином МЕА, кількість розрахованих тарілок набагато менше їх кількості в промисловому регенераторі розчину МЕА (16 – 25 тарілок [4]), що свідчить про цілковиту можливість заміни розчину МЕА на аМДЕА, при цьому гарантовано високий ступінь регенерації на існуючому апараті.

Висновки. В результаті математичного моделювання тарілчастого регенератору 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. Промисловий регенератор гарантовано забезпечить високий ступінь регенерації завдяки значно вищому рівноважному тиску CO₂ над розчином аМДЕА в порівнянні з розчином МЕА при однакових умовах.

Література

1. Концевой А.Л., Лук'янчук Т.О., Концевой С.А. Моделювання очищення газу від оксиду карбону (IV) розчином метилдіетаноламіну.

/ Міжнародний науковий журнал «Інтернаука». – 2018. - № 15(55). - с. 28-32.

2. Вакк Э.Г. Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводов. Теоретические основы, технология, катализаторы, оборудование, системы управления: Учебное пособие / Э.Г. Вакк, Г.В. Шуклин, И.Л. Лейтес. – М., 2011. – 480 с.
3. 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.
4. Семенова Т. А. Очистка технологических газов / под ред. Т. А. Семеновой. – М.: Химия, 1977. – 488 с.