

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Сравнительный анализ аминовой и мембранной технологий
извлечения углекислого газа**

АВТОРРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Дегтяревой Александры Вячеславовны

Научный руководитель

доцент, к.х.н. доцент

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

И.А. Никифоров

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2022

Введение. Для увеличения выпуска промышленных товаров, отопления, работы транспорта мировое население потребляет все больше энергии. Большая ее часть получается за счет сжигания ископаемых углеводородов — горючих сланцев, угля, газа, нефти.

Природные и углеводородные нефтяные газы включают в себя нежелательные кислые компоненты – CO_2 , серосодержащие соединения – H_2S , COS , CS_2 , RSH . В газовом конденсате содержатся также сульфиды и дисульфиды.

Выпускная квалификационная работа посвящена решению проблемы по содержанию кислых соединений в нефтяных газах и сравнению методов очистки газов от углекислого газа. [1]

Актуальность работы. Наличие влаги в газах негативно сказывается на процессах их переработки, ухудшаются основные технико-экономические показатели (ТЭП) работы установки и транспортировки, где выпадение водяного конденсата в трубах ведет к образованию кристаллогидратов. В присутствии кислых компонентов водяные пары способствуют появлению активных коррозионных процессов. Как правило, тяжелые углеводородные газы при тех же условиях содержат меньше водяных паров, чем легкие. Присутствие H_2S и CO_2 в составе газа увеличивают содержание паров воды, наличие азота – сокращает их.

Жидкие включения конденсата в газах усложняют работу установок осушки и низкотемпературной переработки газа, оказывают ударные воздействия на движущиеся части газовых компрессоров, что в результате приводит к их скорому износу.

Для стабильной работы газоперерабатывающих установок, высокой эффективности процессов переработки – очистка газа от кислых компонентов является необходимой процедурой. [2]

Следовательно, актуальность темы данной работы определяют экологический и экономический факторы.

Целью данной выпускной квалификационной работы является сравнение методов очистки газа от диоксида углерода, в частности, аминовой и мембранной технологий.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Исследование физико-химических и эксплуатационных свойств рассматриваемых технологий извлечения;
- 2) Провести поиск научно-технической литературы, провести обзор патентных источников оборудования, применяемого в процессах газоразделения;
- 3) Рассчитать основные параметры абсорбционной насадочной колонны и производительность;
- 4) Рассчитать капитальные вложения и дать экономическую оценку рассматриваемым методам извлечения диоксида углерода.

Бакалаврская работа Дегтяревой Александры Вячеславовны «Сравнительный анализ аминовой и мембранной технологий извлечения углекислого газа» представлена на 55 страницах и состоит из трех глав:

Глава 1 – Теоретические основы процессов очистки газов от диоксида углерода;

Глава 2 – Технологический расчет насадочного абсорбера и мембранного модуля;

Глава 3 – Экономическая часть.

Основное содержание работы. В *первой главе* выпускной квалификационной работы осуществлен поиск литературных данных,

связанных с процессом очистки газа от диоксида углерода, а также полное рассмотрение абсорбционной и мембранной технологии очистки.

Рассмотрены физико-химические основы процесса абсорбции и используемые в настоящее время абсорбенты, актуальные абсорберы, классификация и принцип работы мембран, а также их основные параметры.

В практике очистки газов от кислых компонентов (H_2S и CO_2 , этиленмеркаптан (RSH), сероокись углерода (COS), CS_2) в качестве абсорбентов наиболее широкое распространение приобрели этаноламины.

МЭА, как правило, используется только на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ), где концентрация CO_2 небольшая. Ограничением является также содержание в газе COS и CS_2 , которые вступают в необратимую реакцию с МЭА, инициируя его значительные потери. При очистке газа от CO_2 растворы МЭА могут вызывать значительную коррозию. Из-за множества недостатков, свойственных для МЭА, в настоящее время данный амин почти не применяется при проектировании новых объектов, а большинство действующих установок переходят на МДЭА.

ДЭА используется для неселективного удаления кислых частей. Процесс гарантирует требуемую очистку газа от H_2S и CO_2 , однако недостатком ДЭА являются высокие тепловые затраты на регенерацию абсорбента. В связи с высоким насыщением амина и повышенной температурой на установках очистки газа скорость деструктивного разложения ДЭА составляет примерно 7 % в год, что приводит к потребности периодической смены раствора и очистки его от примесей с помощью вакуумной перегонки.

Для селективного удаления H_2S в смеси с CO_2 в определенных случаях очистки газов (например, при подаче газа в газопровод без глубокой переработки) применяется третичный амин – МДЭА. Растворы МДЭА по сравнению с МЭА менее коррозионноактивны, меньше подвержены деструктивному термическому разложению, требуют меньше энергии для

регенерации и позволяют использовать более высокое насыщение по кислым компонентам.

Реакция водного раствора моноэтаноламина с CO_2 описывается следующим уравнением:



Реакция обратима, так как при температурах 20 – 40 °С она идет слева направо с поглощением диоксида углерода, а при увеличении температуры до 105 °С и более – в обратном направлении, т. е. происходит восстановление МЭА. [3]

В результате анализа определено, что насадочные абсорберы получили наибольшее применение по сравнению с абсорбционными аппаратами других типов.

Отличительными особенностями мембранной технологии являются полволоконная конфигурация, которая принципиально меняет последовательность скоростей проникновения компонентов газа, высокая селективность и химическая стойкость к кислым компонентам смеси газов. При этом селективно нежелательные примеси концентрируются в потоке низкого давления, а прошедший мембрану газ без потери давления готов для последующих технологических операций.

Таким образом, в первой главе выпускной квалификационной работы показано, что представляет собой процесс очистки газа методом абсорбции и мембранных модулей.

Во *второй главе* выпускной квалификационной работы проведен технологический расчет абсорбционной насадочной колонны. [4]

Исходные данные

Абсорбент – 20 % раствор моноэтаноламина;

Абсорбтив – углекислый газ (CO_2);

Рабочее давление, $P = 0,16$ МПа;

Температура процесса – 40 °С;

Расход газа на входе: $G = 705$ кмоль/ч;

Начальная объемная концентрация CO_2 в моноэтаноламине, 0 масс. %;

Исходная концентрация CO_2 в газе на входе: $y_H = 25$ масс. %;

Молярная масса CO_2 , $M_{CO_2} = 44$ г/моль;

Средняя молярная масса газа, $M_{газа} = 30,8$ г/моль.

Выбираем тип насадки "керамические кольца Рашига", характеристики выбранной насадки представлены в таблице 1. Обладая достаточно низкой массой по отношению к насадкам аналогам, керамические кольца Рашига уменьшают давление на опорную решетку, а благодаря особенностям своей формы они способствуют равномерному распределению жидкой фазы по поверхности насадки в виде тонкого слоя. [5]

Таблица 1 – Характеристики насадки кольца Рашига

Вид насадки	Удельная поверхность, m^2/m^3	Свободный объем, m^2/m^3	Эквивалентный диаметр, м	Количество штук в $1 m^3$	Масса $1 m^3$ насадки, кг
<i>Керамические кольца Рашига</i>					
50* 50*5 мм	87,5	0,785	0,036	6000	53 0

В результате расчетов определено:

Производительность установки – $5\ 000$ кг/ч;

Внутренний диаметр аппарата: $D = 1\ 600$ мм;

Высота насадки колонны: $H = 2\ 230$ мм;

Высота абсорбционной колонны: $H_k = 6\ 200$ мм;

Площадь поперечного сечения: $S = 2,01$ m^2 ;

Степень извлечения углекислого газа: $\alpha = 0,95$.

На основании расчетов данной работы по каталогу была выбрана абсорбционная насадочная колонна с внутренним диаметром $D = 1600$ мм, высотой $H = 6200$ мм, в качестве насадки используются кольца Рашига размером $50*50*5$ мм.

Чертёж абсорбционной колонны выполнен в соответствии с ГОСТ 15120-79 и ГОСТ 15118-79 и представлен на рисунке А.1 в приложение А

Рассмотрен в качестве сравнения новый тип мембранного модуля для снижения затрат на улавливание, энергопотребление и занимаемой площади системы за счет стендовых испытаний модуля с площадью мембраны 100 м^2 , что в 5 раз больше, чем у современных модулей, используемых для улавливания двуокиси (CO_2). [6]

Параметры мембраны приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры мембраны

Наименование параметра	Единицы измерения	Величина
Производительность мембраны		
Температура	°С	30
Селективность по $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	–	0,5
Селективность по CO_2/N_2	–	50
Селективность по CO_2/SO_2	–	0,5
Предлагаемая конструкция модуля		
Устройство потока	–	Перекрестный поток
Плотность упаковки	$\text{м}^2/\text{м}^3$	1 000
Расход газа	кг/ч	5 000

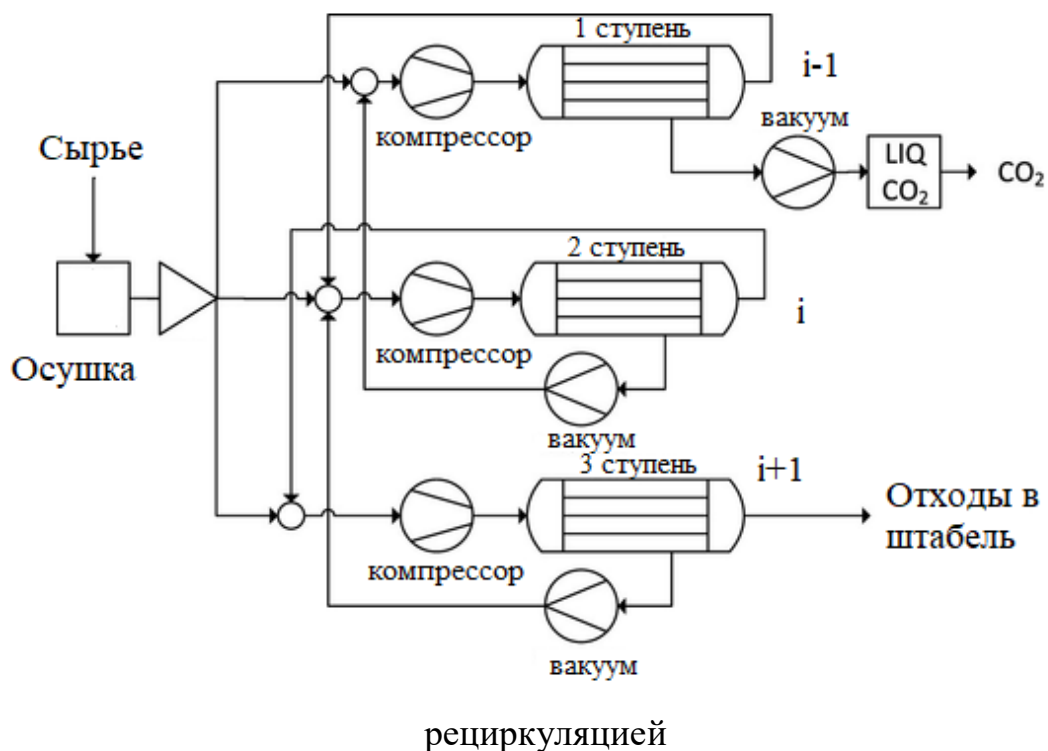
Извлечение CO ₂ , чистота и давление	% / % / бар	90%, >96%, 140
Перепады давления со стороны корпуса/трубы	бар	0,1; 0,2

Для оптимизации разделения больших объемов газов и достижения желаемой чистоты продукта и извлечения CO₂ требуется несколько стадий мембраны с рециркуляцией потока. В этой работе мы рассматриваем многоступенчатую конфигурацию с рециркуляцией и разделением подачи.

Простая схема трехэтапного процесса проиллюстрирована на рисунке 1. Для всех стадий предполагается, что мембранный материал представляет собой полимер с разделительными свойствами. [7]

Анализ затрат мембранных процессов ограничен меньшим количеством единиц оборудования, что видно из схемы процесса, показанной на рисунке 1.

Рисунок 1 – Схема многоступенчатого мембранного процесса с



После обезвоживания сырье разделяют и подают на заданное количество стадий (т.е. на две или три в данной работе). Поток задержанного газа со ступени i подается на ступень $i + 1$, в то время как поток фильтрата

рециркулируется со ступени i на ступень $i - 1$. Каждая ступень имеет компрессор со стороны потока подачи и вакуумный насос со стороны потока фильтрата, и она основана на мембране из полых волокон модули расположены параллельно. Окончательный восстановленный продукт, т.е. поток CO_2 высокой чистоты, затем подготавливается к транспортировке, в то время как поток, обедненный CO_2 , направляется в штабель [7]

В *третьей главе* выпускной квалификационной работы проведена сравнение общих годовых затрат на рассматриваемые технологии, экономическая оценка капитальных затрат, расчет энергозатрат и срок окупаемости.

Стоимость улавливаемого CO_2 для абсорбционного процесса поглощения на основе абсорбента моноэтаноламина показана на рисунке 2. [8]

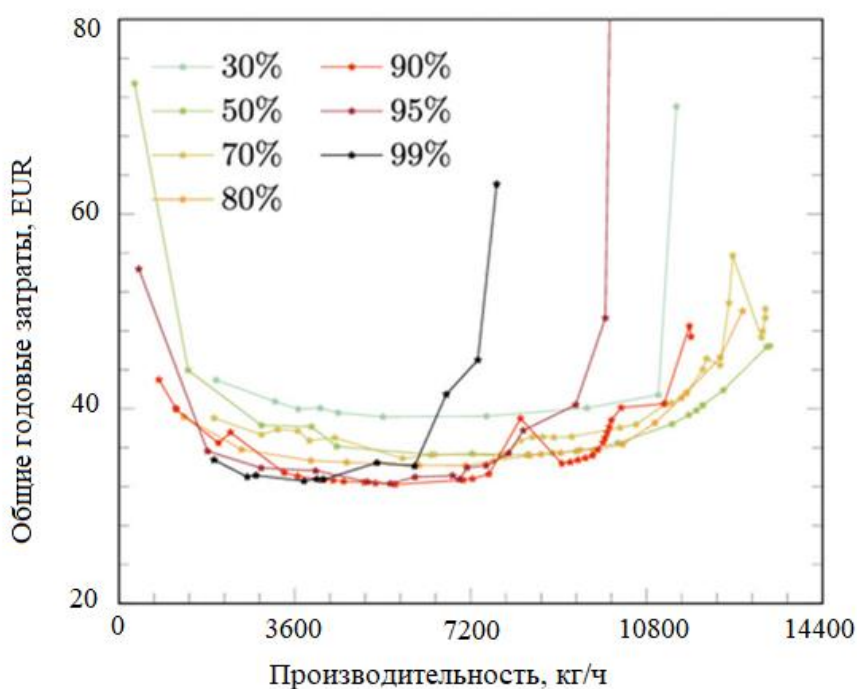


Рисунок 2 – Общие годовые затраты на единицу улавливаемого CO_2 абсорбционным методом

Минимальные общие годовые затраты достигаются при высоких значениях извлечения CO_2 , и составляет около 32 евро за тонну CO_2 .

Анализ затрат мембранных процессов ограничен меньшим количеством единиц оборудования. Учитывая, что для выполнения разделения газа непосредственно не используется тепло, в установке необходимы только несколько теплообменников. В результате, ценовые тенденции представлены на рисунке 3. [9]

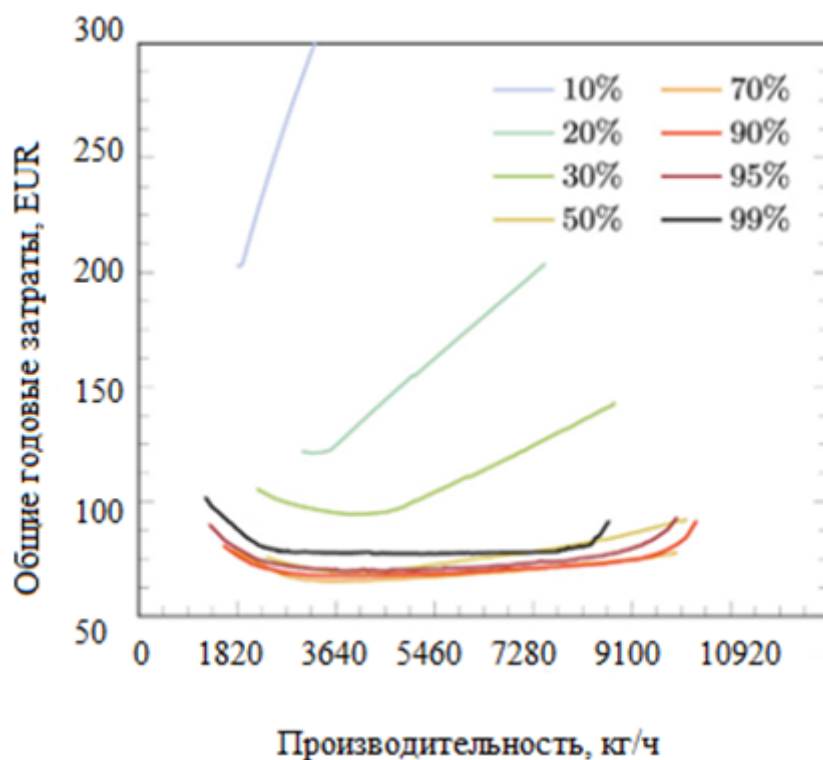


Рисунок 3 – Общие годовые затраты на единицу улавливаемого CO₂ мембранной технологией (трехступенчатая)

Минимальная стоимость составляет примерно до 30 евро за улавливаемый CO₂.

Оценка капитальных затрат с учетом энергозатрат представлена в таблицах 3, 4 для абсорбционной установки и мембранной установки соответственно. Данное проектное решение предполагает затраты на оборудование, доставку, НДС и его монтаж.[10]

Таблица 3 – Капитальные вложения на реализацию проекта (Абсорбция)

Наименование	Цена (руб.)
Абсорбент	150 000
Оборудование	2 000 000
Доставка (10% от стоимости оборудования)	200 000
Монтаж (12% от стоимости оборудования)	240 000
НДС	–
Итого	2 590 000
Суммарные затраты с учетом энергозатрат	4 035 876

Таблица 4 – Капитальные вложения на реализацию проекта (Мембраны)

Наименование	Цена (руб.)
Оборудование	1 800 000
Доставка (10% от стоимости)	180 000
Монтаж (12% от стоимости)	216 000
НДС	–
Итого	2 196 000
Суммарные затраты с учетом энергозатрат	2 976 672

Срок окупаемости мембранной технологии составляет, примерно, 4 года.

Заключение. На основании литературного поиска и патентного анализа в работе произведена сравнительная оценка двух технологий извлечения углекислого газа. Произведены расчеты материального баланса, основных

параметров абсорбционной насадочной колонны, капитальных затрат технологий и периода окупаемости.

По результатам проделанной работы сделаны следующие выводы:

1) На основании проведенного обзора и анализа научно-технической литературы по очистке газов от диоксида углерода установлено, что наиболее широко применяемыми и перспективными методами извлечения углекислого газа являются метод абсорбционной очистки и мембранная технология.

2) Произведен расчет основных параметров абсорбционной насадочной колонны производительностью 5 000 кг/ч: внутренний диаметр аппарата $D = 1\ 600$ мм, высота насадки колонны $H = 2\ 230$ мм, высота абсорбционной колонны $H_k = 6\ 200$ мм, площадь поперечного сечения $S = 2.01$ м².

3) Произведен сравнительный анализ абсорбционной и мембранной установок производительностью 5 000 кг/ч. Мембранные модули легкие и компактные, химически устойчивы и требуют минимального обслуживания (возможность полной автоматизации технологии) и являются оптимальной альтернативой абсорбционным установкам.

4) Проведен технико-экономический анализ абсорбционной и мембранной установок сравнимой мощностью, установлено, что в широком диапазоне размеров установок и в разумном диапазоне скоростей улавливания, процесс на основе абсорбции с использованием моноэтаноламина превышает по затратам рассмотренный процесс разделения на основе использования мембран. Одним из недостатков обычного процесса абсорбции МЭА является то, что регенерация растворителя является очень энергоемкой. Кроме того, процесс затруднен из-за коррозии оборудования и стоит довольно дорого.

Для реализации мембранной технологии необходимы капитальные затраты в размере 2 979 672 рублей, а срок окупаемости данного проекта составит, примерно, 4 года.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Розен В. В. Концепции современного естествознания. Компендиум: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2021. — 480 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

2 Мухаметгалиев И. М., Черкасова Е. И., Муллахметова Л. И., Ласковенкова Е. Е. Очистка газов от кислых компонентов. Вестник технологического университета, 2017, Т. 20, №3.

3 Jiahao Chen, Zhaoxiang Zhong, Yongsheng Xia, Xuebin Ke, Weihong Xing Recent developments on catalytic membrane for gas cleaning. Volume 27, Issue 6, June 2019, Pages 1402

4 Павлов, К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: учебное пособие для вузов [Текст] / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков; под ред. чл.-корр. АН России П. Г. Романкова. — 13-е изд., стер. — М.: Альянс, 2006. — 576 с.

5 Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по курсовому проектированию/Под ред. Ю.И. Дытнерского, 3-е изд., стереотипное. — М: ООО ИД «Альянс», 2007 — 496с.

6 Тишин А.А., Лагунцов Н.И., Курчатова И.М., Карасева М.Д., Гуркин В.Н. Определение разделительных характеристик мембранного разделительного устройства: Лабораторный практикум — М.: НИЯУ МИФИ, 2018. — 28 с.

7 Hanson, D. “Future of CCS Technology Adoption at Existing PC Plants,” presented at CO2 Capture Technology Meeting, Pittsburgh, PA, July 2013.

8 Kentish, S. E. 110th anniversary: process developments in carbon dioxide capture using membrane technology. Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58, 12868–12875.

9 Roussanaly, S.; Anantharaman, R.; Lindqvist, K.; Zhai, H.; Rubin, E.
Membrane properties required for post-combustion CO₂ capture at coal-fired power
plants. J. Membr. Sci. 2016, 511, 250–264.

10 Сыркова И.С. Управление затратами: метод. пособие. — Сочи: РИЦ
ФГБОУ ВО «СГУ», 2018. — 36 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Чертеж общего вида абсорбционной насадочной колонны

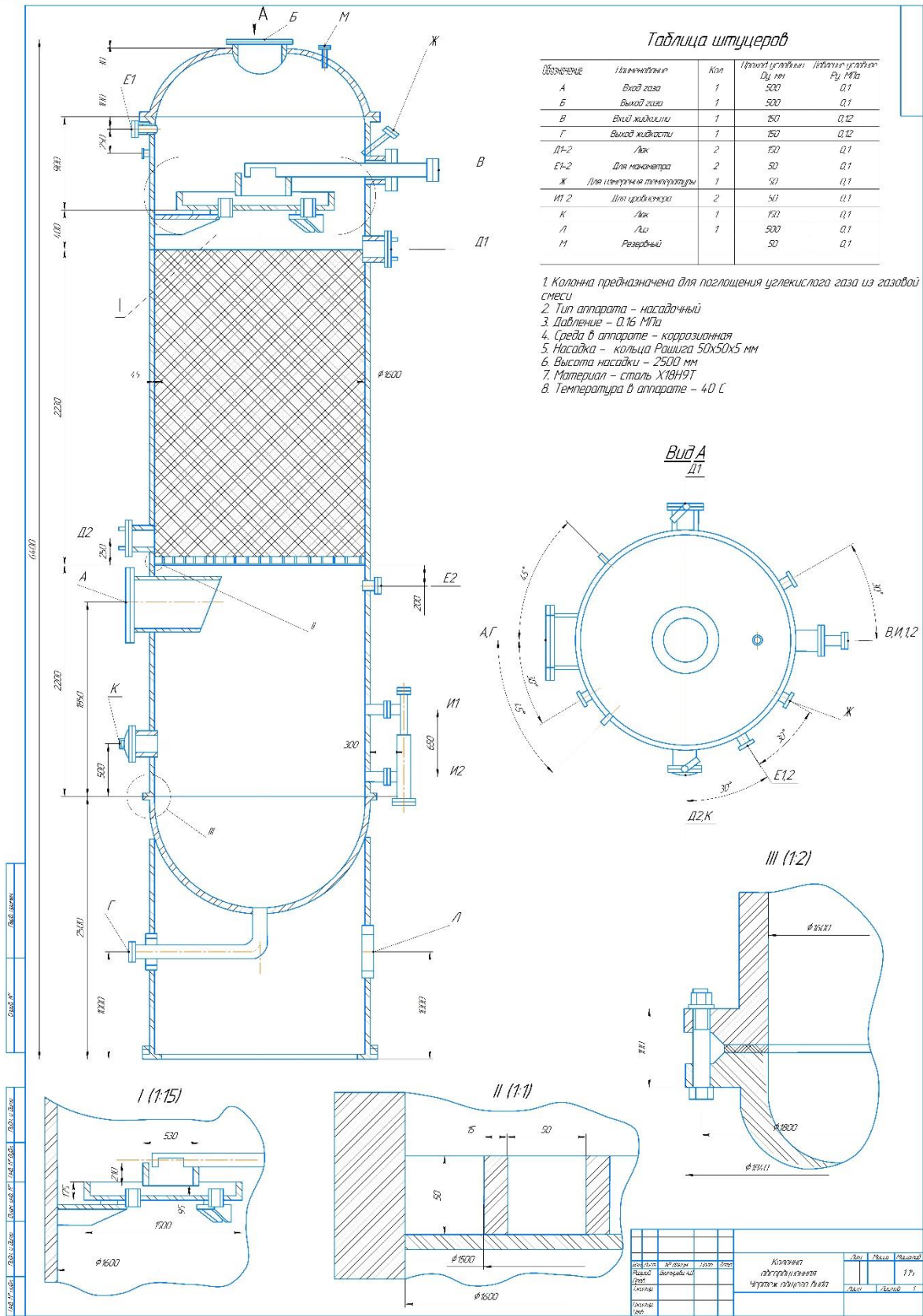


Рисунок А.1 – Чертеж абсорбционной колонны