

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО - ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**КАФЕДРА «ТЕХНОЛОГИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ»**

# **Методические указания к выполнению КУРСОВЫХ РАБОТ**

по дисциплине:

**«ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ В  
НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
И ТЕХНОЛОГИЯ ИХ ПОДГОТОВКИ»**

по направлению образования:

5321400 -Технология нефте-газохимической промышленности



**Бухара – 2016 г.**

Составитель: Ассистент кафедры «Технология нефтехимической промышленности» Бух. инженерно–технологического института Нуруллаева З.В.

Рецензенты: Муродов М.Н. -директор «Нефтегазового колледжа»  
Зав кафедрой «Технология нефтехимической промышленности» Бух ИТИ  
доц. Г.Р. Базаров

Методические указания к выполнению курсовых работ одобрены на заседании кафедры «Технология нефтехимической промышленности», протокол №\_\_ «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 года

Методические указания к выполнению курсовых работ утверждены на заседании учебно-методического совета Бухарского инженерно – технологического института, протокол №\_\_ «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 года

## АННОТАЦИЯ

Данные указания предназначены для студентов бакалавриата, обучающихся по направлению: 5321400 -Технология нефте-газохимической промышленности.

Методическое пособие содержит общие указания по содержанию и оформлению курсовой работы, примерные задания, а также разработку технологической и расчётной частей и их примерный расчёт. После каждой разработанной темы проекта даны технологические характеристики применяемых методов, расчётные таблицы.

## **Введение**

Курсовая работа по дисциплине «Дополнительные ресурсы в нефтегазохимической промышленности и технология их подготовки» выполняется в соответствии с учебным планом и имеет своей целью: закрепление студентами знаний, полученных при изучении теоретического курса; более глубокое ознакомление с сырьевой базой и технологией конкретных производств; приобретение практических навыков в области расчета технологических установок и отдельных аппаратов.

### **Порядок организации курсовой работы**

Курсовая работа помогает студентам закрепить полученные знания и в дальнейшем качественно выполнить работу дипломного проекта.

1. Во время выполнения курсовой работы студенты должны уметь пользоваться литературой, правильно проводить технологический расчёт, правильно выбирать технику и оборудование, а также уделять большое внимание экономическим показателям.

2. Схемы, выполненные студентами должны отвечать по всем требованиям и стандартам.

Графическая и расчётная части курсовой работы должны содержать описание и пояснение.

В пояснительной записке представлен литературный обзор похожего оборудования, принцип работы и строение проектируемого оборудования, расчётная часть.

В расчётной части проводится материальный баланс данного оборудования, тепловой баланс, конструктивный расчёт, гидравлический расчет, расчёт прочности в необходимых условиях.

В графической части общий вид схемы установки приводится в двух проекциях, в необходимом разрезе, в необходимых установленных габаритах, а также детали установок.

**Курсовая работа по предмету должна состоять из следующих разделов:**

- I. Введение
- II. Техническая часть
- III. Технологическая часть
- IV. Расчётная часть
- V. Безопасность жизнедеятельности
- VI. Выводы
- VII. Графическая часть

Список используемой литературы

Задание студент получает на кафедре у преподавателя - руководителя курсовой работы. В задании указывается тема, номер варианта комплекса необходимых для выполнения работы исходных данных, приведенных в приложении к настоящим методическим указаниям. Оформляется курсовая работа в виде пояснительной записки объёмом 30 – 40 страниц формата А-4 с необходимыми графиками, таблицами, схемами и чертежами описываемого оборудования. Для выбранного оборудования прилагаются таблицы технических характеристик. Таблицы и графики должны иметь наименования. В графиках указываются размерности ( $m$ ,  $m^2$ ,  $m^3$ ,  $m/сек$ ,  $\% кг/m^2$  так далее). Пояснительную записку следует писать на одной стороне листа, сброшюровать и вшить в обложку. На обложке указывается:

- 1) название учебного заведения;
- 2) тема курсовой работы;
- 3) группа и фамилия учащегося;
- 4) год выполнения работы.

В конце записки необходимо дать выводы о проделанной работе, привести использованную литературу и другие источники, а также указать оглавление проекта.

**Примечания:**

1. Разделы «Введение» одинаковы для курсовых работ.
2. Содержание технической, технологической и расчётной частей приведено в задании на проектирование по той или иной теме работы.

**Методические указания**

**I. Введение**

Во введении необходимо указать:

- краткую историю развития нефте-газохимической промышленности Узбекистана;

- успехи, достигнутые в нефте-газохимической промышленности Узбекистана;
- роль нефти и газа как сырья для химической промышленности и топлива, их место в топливном балансе Узбекистана.

## ***II. Техническая часть***

Краткий обзор литературы по методам использования дополнительных ресурсов в нефте-газохимической промышленности (химизм и оптимальные условия синтеза, источники сырья и особенности технологического оформления процесса). Исторические, экономические и экологические аспекты производства и применения дополнительных ресурсов.

## ***III. Технологическая часть***

Физико-химические основы выбранного способа производства, обоснование выбора технологической схемы процесса, описание технологической схемы процесса с указанием технологического режима и назначения отдельных аппаратов.

## ***IV. Расчётная часть***

Расчет материальных потоков установки, определение расходных показателей процесса. Определение теплоты процесса теплового эффекта и теплоты реакции.

## ***V. Безопасность жизнедеятельности***

В этой части описываются мероприятия по защите персонала от воздействия ядовитых и токсичных веществ, спецодежда и защитные приспособления, контроль воздушной среды и требования для охраны окружающей среды.

## ***VI. Выводы***

В этом разделе нужно стремиться обобщить весь материал и остановить внимание на конкретных полученных результатах выполненных расчётов. При необходимости дать рекомендательное заключение

## ***VII. Графическая часть***

Графическую часть следует представить в виде схемы установки, а также детали установок или лабораторной установки. Чертежи выполняются в карандаше (тушью) с соблюдением ГОСТа. В курсовой работе выполняются два чертежа.

## ***Литература***

Ссылка на литературу приводится в тексте, литературные источники располагаются в порядке цитирования и приводятся в соответствии с правилами библиографического описания произведений.

Таблица 1.

**Международная система единиц (СИ)**

Величина	Наименование	Обозначение	
		русское	латинское
<b>Основные единицы</b>			
Длина	метр	м	m
Масса	килограмм	кг	kg
Время	секунда	с	S
Сила электрического тока	ампер	А	A
Термодинамическая температура Кельвина	кельвин	К	K
<b>Производные единицы</b>			
Площадь	квадратный метр	м <sup>2</sup>	m <sup>2</sup>
Объём, вместимость	кубический метр	м <sup>3</sup>	m <sup>3</sup>
Плотность	килограмм на кубический метр	кг/м <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>
Скорость	метр в секунду	м/с	m/s
Ускорение	метр на секунду		
Сила	в квадрате	м/с <sup>2</sup>	m/s <sup>2</sup>
Давление	ньютон	Н	N
Динамическая вязкость	паскаль паскаль. секунда	Па Па·с	Pa Pa·s
Кинематическая вязкость	квадратный метр	м <sup>2</sup> /с	m <sup>2</sup> /s
Работа, энергия, количество теплоты	на секунду джоуль	Дж	j
Мощность			
Поверхностное натяжение	ватт ньютон на метр	Вт Н/м	W N/m

**Соотношения между существующими единицами и единицами  
Международной системы единиц (СИ)**

**Давление**

$$1 \text{ кг/см}^2 = 98066,5 \text{ Н/м}^2 = 98066,5 \text{ Па};$$

$$1 \text{ дин/см}^2 = 0,1 \text{ н/м}^2;$$

$$1 \text{ кг/м}^2 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ кг/см}^2 = 9,80665 \text{ Па} \approx 10 \text{ Па};$$

$$1 \text{ мм рт. Ст.} = 133,322 \text{ Па}.$$

**Динамическая вязкость**

$$1 \text{ кг. сек/м}^2 \approx 10 \text{ н. сек/м}^2 \approx 1 \text{ кг/м} \cdot \text{сек};$$

$$1 \text{ па} = 1 \text{ дин. сек/см}^2 \approx 0,1 \text{ н. сек/м}^2.$$

**Работа и энергия**

$$1 \text{ кг} \cdot \text{м} = 9,80665 \text{ дж} \approx 10 \text{ дж};$$

$$1 \text{ ккал} = 4186,8 \text{ дж};$$

$$1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ дж};$$

$$1 \text{ эрг} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ дж};$$

$$1 \text{ л. с-ч} = 2,65 \cdot 10^6 \text{ дж};$$

$$1 \text{ кВт-ч} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ дж}.$$

**Мощность**

$$1 \text{ л.с.} = 735,5 \text{ вт};$$

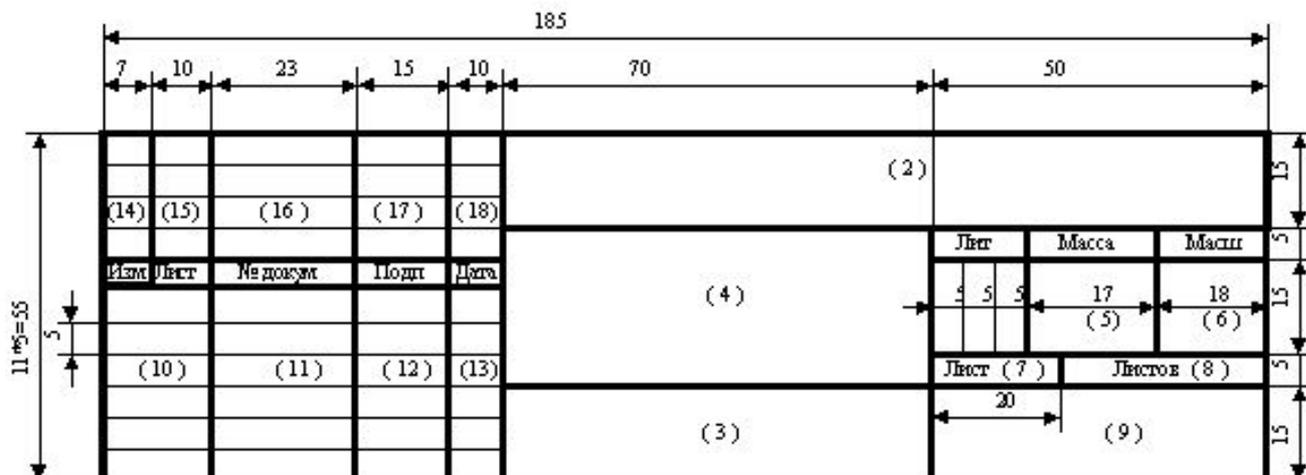
$$1 \text{ ккал/сек} = 4186,8 \text{ вт};$$

$$1 \text{ кал/сек} = 4,1868 \text{ вт} \approx 4,2 \text{ вт};$$

$$1 \text{ эрг/сек} = 10^{-7} \text{ вт}.$$

При расчётах следует пользоваться размерностями физических величин в Международной системе единиц (СИ). Основные единицы системы СИ и их соотношения с другими существующими единицами, с которыми встретятся учащиеся при выполнении курсовых проектов и выпускных квалификационных работ, приведены в таблице 1 и 2.

## Образец основной надписи для чертежей (угловой штамп)



### Содержание штампов

Размеры всех горизонтальных колонок равняются 5 мм. Размеры вертикальных колонок указаны на рисунках. В графах штампов (номера граф на рисунках даны в скобках) в соответствии с ГОСТ 2.104-68 указывают:

- (1) - наименование изделия;
- (2) - отметка документа (наименования темы курсового проекта, или сборного чертежа, в который входит деталь);
- (3) - отметка материала детали (только на чертежах деталей);
- (4) - буква, присвоенная данному документу по ГОСТ 2.104-68 (в крайней левой клетке проставляются Н - учебный, а во второй клетке К - курсовой проект);
- (5) - масса изделия по ГОСТ 2.104-68;
- (6) - масштаб;
- (7) - порядковый номер листа;
- (8) - общее количество листов документа (заполняют только на первом листе);
- (9) - наименование или опознавательный индекс предприятия, что выпустило документ (кафедры, факультета, группы);
- (10) - характер работы, выполненной лицом, что подписало документ: "Разработал", "Руководитель", "Консультант по экономической части", "Заведующий кафедры", "Консультант по другим вопросам";
- (11) - фамилии лиц, подписавших документ;
- (12) - подписи лиц, фамилии которых указаны в графе (11);
- (13) - дата подписания документу;
- (14 - 18) - графы изменений, которые в учебных документах не заполняются.

## Перечень тем, рекомендуемых для курсовой работы

1. Катализаторы процесса гидроочистки газойля и использование водорода в процессах гидроочистки
2. Способы очистки нефтепродуктов с использованием дополнительных ресурсов
3. Выбор абсорбента при осушке природного газа и описание технологии производства
4. Производство фенола и использование его в качестве дополнительного ресурса
5. Способы использования технической воды на нефтеперерабатывающих заводах
6. Производство азота и применение его в качестве дополнительного ресурса
7. Процесс регенерации катализаторов синтеза аммиака
8. Основные методы промышленной водоподготовки для использования их на газоперерабатывающих заводах
9. Производство гексана и применение его в качестве дополнительного ресурса
10. Дополнительные ресурсы, применяемые для обезвоживания и обессоливания нефти
11. Способы производства водорода и использование его в нефтеперерабатывающей промышленности
12. Производство метанола и использование его в качестве дополнительного ресурса
13. Методы очистки конвертированного газа от диоксида углерода и расчёт материального и теплового баланса абсорбера
14. Выбор дополнительных ресурсов для гидрогенизационных процессов и описание технологии производства
15. Методы получения и расчет материального баланса производства соляной кислоты
16. Катализаторы процесса риформинга и их регенерация
17. Производство серы и использование её в качестве дополнительного ресурса
18. Дополнительные ресурсы, применяемые для фракционирования нефти и технология их подготовки
19. Катализаторы процесса крекинга и их регенерация
20. Технология производства диоксида натрия и использование его в качестве дополнительного ресурса

# **ТЕМА 1. КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ГАЗОЙЛЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССАХ ГИДРООЧИСТКИ**

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **2.ТЕХНИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

- 2.1 Механизм процесса гидроочистки газойля
- 2.2 Катализаторы процесса гидроочистки газойля
- 2.3 Использование водорода в процессах гидроочистки
- 2.4 Требования к качеству сырья и целевым продуктам

### **3.ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

- 3.1 Описание установки гидроочистки дистиллята дизельного топлива

### **4.РАСЧЁТНАЯ ЧАСТЬ**

- 4.1 Расчёт загрузки катализатора

### **5. БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ**

- 5.1 Охрана труда и окружающей среды
- 5.2 Требования по технике безопасности

### **6. ГРАФИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

1. Схема технологической схемы установки гидроочистки
2. Схема установки каталитического гидрирования и восстановления катализатора

## **ВЫВОДЫ**

### ***МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ***

#### **Введение**

Узбекистан - страна, богатая нефтяными и газовыми месторождениями. Около 60 процентов территории Республики являются перспективными для их добычи. Известно, запасы ресурсов нефти и газа оцениваются свыше одного триллиона долларов США. Уже с первых дней независимости развитие ускоренными темпами топливно-энергетического комплекса было намечено Президентом Исламом Каримовым как одно из приоритетных направлений экономики. Одним из самых значимых достижений стало то, что в 1995 году Узбекистан обрел нефтяную независимость. На сегодняшний день ежегодно в Республике добывается более 64 миллиардов кубометров природного газа и около 8,6 миллионов тонн жидких углеводородов. Правительством республики осуществляется интенсивная работа по развитию нефтегазовой промышленности на базе применения в производстве

высокоэффективного оборудования, новых материалов, современных технологий, замены устаревшей техники, реализации крупных проектов с зарубежными компаниями.

Среди вторичных процессов переработки нефтяного сырья гидрогенизационные процессы занимают ведущее положение, что обусловлено следующими причинами:

1) непрерывным увеличением в общем балансе сернистых и высокосернистых нефтей;

2) ужесточением требований, как к охране природы, так и к качеству товарных нефтепродуктов;

3) развитием каталитических процессов с применением активных и селективных катализаторов, требующих предварительного гидрооблагораживания сырья (каталитический крекинг, каталитический риформинг);

4) необходимостью дальнейшего углубления переработки нефти.

К гидрогенизационным процессам относятся:

- гидроочистка топливных и масляных фракций с целью удаления гетеросоединений, непредельных углеводородов, а при более жестких режимах – частичного гидрирования ароматических углеводородов;

- гидрообессеривание и гидродеметаллизация тяжелых нефтяных остатков с целью получения малосернистых котельных топлив или сырья для последующей глубокой переработки (например, каталитического крекинга);

- гидрокрекинг вакуумных газойлей и тяжелых нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти и расширения ресурсов моторных топлив.

Гидрогенизационные процессы представляют большой интерес для получения моторных топлив из тяжелых и битумных нефтей, нефтяных остатков, каменных углей и сланцев.

В современной нефтепереработке широко применяются различные модификации гидрогенизационных процессов: гидроочистки, гидрокрекинга, гидродеалкилирования, гидрирования и гидроизомеризации.

## **2. Техническая часть**

### **2.1 Механизм процесса гидроочистки газойля**

В отличие от других гидрогенизационных процессов процесс гидроочистки проходит в сравнительно мягких условиях, однако и ему свойственна совокупность ряда параллельных и последовательных реакций, в которых участвуют все компоненты, содержащиеся в исходной сложной смеси.

Основные реакции гидрирования углеводородов: насыщение алкеновых связей, насыщение ароматических связей, крекинг алканов, dealкилирование алкилбензолов, крекинг цикланов, гидроизомеризация алканов, гидроизомеризация цикланов.

При гидроочистке на алюмокобальтмолибденовом катализаторе не наблюдается заметного гидрирования бензольного кольца. Би-циклические ароматические углеводороды в значительной части гидрируются до тетрадинов, вне зависимости от их исходной концентрации в сырье.

Реакция изомеризации парафиновых и нафтеновых углеводородов в зависимости от свойств катализатора наблюдается, в той или иной мере при любых условиях обессеривания.

Основные реакции серосодержащих соединений. Реакции каталитического гидрогенолиза сераорганических соединений, лежащие в основе процесса гидроочистки нефтепродуктов, изучены довольно подробно. Меркаптаны, сульфиды и дисульфиды легко гидрируются в соответствующие углеводороды уже при сравнительно мягких условиях. В зависимости от строения сернистых соединений глубина их гидрогенолиза различна. Устойчивость сернистых соединений увеличивается в следующем ряду: меркаптан < дисульфид < сульфид < тиофен. Внутри группы сернистых соединений скорость обессеривания уменьшается с увеличением молекулярной массы. Так, этилмеркаптан менее устойчив, чем децилмеркаптан. Прочность S-S-связей в дисульфидах с алифатическими радикалами, начиная с диэтилсульфида и кончая диоктадецилсульфидом, не зависит от длины алкильных цепей. Прочность связи S-S в дисульфидах с ароматическими радикалами меньше, чем с алифатическими. Циклические сульфиды, например, тиофан, подвергаются разрыву кольца с последующим отщеплением сероводорода и образованием соответствующего углеводорода. Тиофен, бензотиофен и дибензотиофен сначала гидрируются до производных тиофана, которые при последующем гидрировании превращаются в парафиновые и алкилароматические углеводороды. Насыщение ароматических колец в условиях гидроочистки не происходит, оно возможно при более жестких условиях гидрирования. Наиболее трудно вступают в реакции гидрирования тиофен и его гомологи.

Сернистые соединения взаимодействуют также с металлическими и окиснометаллическими катализаторами, переводя их в сульфидную форму. В зависимости от состава катализатора это приводит к его активированию или вызывает отравление или дезактивацию.

Основные реакции азотсодержащих соединений. Удаление азотистых соединений из бензиновых, керосиновых и дизельных фракций имеет весьма

важное значение в повышении качества последних. Катализаторы риформинга весьма сильно дезактивируются при работе на сырье с любым содержанием азотистых соединений, как основного, так и неосновного характера. Наличие азотистых соединений в керосиновых и дизельных фракциях является причиной низкой стабильности цвета и при хранении вызывает образование нерастворимых осадков. Гидрогенолиз азотистых соединений сопровождается выделением свободного аммиака.

Основные реакции кислородсодержащих соединений. Эти соединения обычно легко вступают в реакции гидрирования с образованием соответствующих углеводородов и воды.

## **2.2 Катализаторы процесса гидроочистки газойля**

Состав катализаторов оказывает существенное влияние на избирательность реакций, поэтому соответствующим подбором катализаторов удастся осуществлять управление процессом гидроочистки дизельных топлив в довольно широких пределах.

В промышленности для данных процессов широко применяются алюмокобальтмолибденовые (АКМ) или алюмоникельмолибденовые (АНМ) катализаторы.

Промышленный алюмокобальтмолибденовый катализатор обладает весьма высокой избирательностью. Реакций разрыва связей С-С или насыщения ароматических колец в его присутствии практически не протекают. Он обладает высокой активностью в реакциях разрыва связей С-S и высокой термической стойкостью, вследствие чего имеет длительный срок службы. Важным преимуществом данного катализатора является стойкость к потенциальным каталитическим ядам. Кроме того, этот катализатор обладает приемлемой активностью в реакциях насыщения непредельных соединений, разрыва связей углерод - азот, углерод - кислород, и практически используется для гидроочистки всех нефтяных фракций. Алюмоникельмолибденовый катализатор менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений, зато более активен в отношении насыщения ароматических углеводородов (10-50% по сравнению с АКМ) гидрирования азотистых соединений (на 10- 18% выше, чем с АКМ).

В условиях гидроочистки дизельных топлив температура и парциальное давление водорода и сероводорода являются определяющими параметрами для сохранения катализатора в той или иной сульфидной форме. В зависимости от значения указанных параметров никель и молибден будут в различной степени насыщены серой, что отразится на их каталитической активности.

*Таблица 2.1. Сравнительные характеристики катализаторов 80-ых годов и современных катализаторов*

Параметры катализатора	Катализаторы 80-ых годов	Современные катализаторы
<b>Катализаторы гидрообессеривания</b>		
Активные компоненты, % мас.:		
CoO	2,8–3,2	3,4–4,0
MoO <sub>3</sub>	9,2–10,2	13,4–15,2
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	210–230	245–265
Диаметр частиц, мм	1,6–3,2	1,3–2,5
Форма частиц	цилиндр	трилистник
<b>Катализаторы деазотирования</b>		
Активные компоненты, % мас.:		
NiO	2,0–2,6	2,4–3,6
MoO <sub>3</sub>	10–13	13,0–17,2
добавки В, Р, Ti	–	до 5
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	180–220	140–160
Диаметр частиц, мм	1,3–3,2	1,3–2,5
Форма частиц	цилиндр	3-и,4-х-листник

### **2.3 Использование водорода в процессах гидроочистки**

Современный нефтеперерабатывающий завод обязательно имеет установки гидроочистки прямогонных дистиллятных фракций - бензина, керосина, дизельного топлива, - что объясняется наличием дешевого водородсодержащего газа, получаемого в процессах каталитического риформинга, широкое внедрение которых началось в США с 1950 г., в Западной Европе - после 1960 г. Выход и состав избыточного водородсодержащего газа с установок риформинга зависит от вида перерабатываемого сырья, условий ведения процесса, применяемых катализаторов. На промышленных установках гидроочистки общий расход водорода складывается из расхода на реакцию, отдув циркуляционного водородсодержащего газа для поддержания заданной концентрации водорода, расхода на растворение и потери через неплотности системы.

Расход водорода на реакцию. Расход водорода на реакцию при гидроочистке является величиной переменной, зависящей от многих факторов: содержания насыщенных, ненасыщенных и ароматических углеводородов, структуры гидрируемых компонентов сырья, парциального

давления водорода, температуры и времени контакта сырья с катализатором, углеводородного состава сырья и степени превращения.

Ниже приведены теоретические данные по расходу водорода при гидрировании различных соединений, в молях водорода на 1 гетероатом:

Серусодержащие соединения	
Меркаптаны или элементарная сера .....	1
Сульфиды.....	2
Дисульфиды.....	1,5
Алкилсульфаты, сульфоксиды или тиофены.....	4,0
Азотсодержащие соединения	
Насыщенные амины.....	1,0
Пирролидин, пиперидин.....	2,0
Нитрилы, пирролин и др.....	3,0
Пиррол, нитропарафины.....	4,0
Анилин, пиридин и др.....	5,0
Индол .....	7,0

При гидроочистке дизельных топлив водород расходуется также на расщепление компонентов сырья с образованием газообразных и более низкокипящих углеводородов и на частичное гидрирование конденсированных ароматических углеводородов. Из общего расхода водорода на гидрирование сернистых соединений определенного вида сырья приходится примерно 50%, остальной расход водорода составляют прочие реакции.

В зависимости от применяемого катализатора и его состояния процесс ведется в мягких или более жестких условиях, интенсивность побочных реакций, т. е. - селективность катализатора, также может быть неодинаковой - все это отражается на расходе водорода на реакцию. В случае значительной дезактивации катализатора приходится повышать температуру гидроочистки до уровня, при котором увеличивается доля реакции гидрокрекинга, и расход водорода соответственно возрастает.

Увеличение объемной скорости жидкого сырья или уменьшение продолжительности контакта при парофазном процессе ведет к снижению жесткости гидроочистки; интенсивность всех каталитических и термических реакций понижается, в результате расход водорода на реакцию падает.

Расход водорода на отдув. В зависимости от требуемой степени очистки сырья определяется оптимальное парциальное давление водорода в процессах гидроочистки. Расход водорода на отдув появляется в связи с тем, что для поддержания оптимального парциального давления приходится непрерывно выводить (отдувать) из системы небольшой поток

циркуляционного водородсодержащего газа и заменять его «свежим» водородом. Количество отдуваемого газа зависит от состава свежего водородсодержащего газа, оптимального парциального давления и режима процесса, т.е. в конечном итоге от количества и состава газов реакции. В водородсодержащем газе каталитического риформинга примеси углеводородов составляют от 60 до 80% (масс.). При гидроочистке также образуются углеводородные газы и сероводород (газы реакции). Количество углеводородных газов, поступающих со свежим водородом, и газов реакции в отдельных случаях превышает возможности гидрогенизата растворить их в себе и таким образом удалить из системы циркуляции газа. В этом случае происходит накопление углеводородных газов в системе циркуляции водородсодержащего газа, что приводит к падению парциального давления водорода.

В процессе гидроочистки дизельных топлив выделяется значительное количество газов реакции - до 2,8% (масс.), поэтому при использовании водородсодержащего газа с содержанием водорода примерно 80,0% (об.) появляется необходимость в отдуве газа. Парциальное давление связано с составом водородсодержащего газа, который подается в реактор. Помимо углеводородных газов в циркуляционном газе присутствует сероводород, образующийся в процессе. Сероводород не влияет сколько-нибудь значительно на обессеривание, однако повышение концентрации сероводорода увеличивает скорость коррозии трубопроводов и оборудования, а также способствует загазованности воздуха в компрессорной. Поэтому циркуляционный газ очищают от сероводорода до остаточной концентрации не выше 0,1% (об.).

Расход водорода на растворение и потери его через неплотности системы. В схему гидроочистки моторных топлив после реактора и системы теплообмена продуктов реакции с сырьем включен сепаратор для разделения циркулирующего водородсодержащего газа и гидрогенизата. Давление сепарации зависит от перепада давления в системе циркуляции водородсодержащего газа, температура - от выбранного варианта схемы теплообмена: 40-50°C при холодной сепарации гидрогенизата и 160-230 °C при горячей. Растворимость водорода также зависит от природы жидкой фазы и ее количества. С уменьшением плотности растворителя, например в ряду дизельное топливо - керосин - бензин, растворимость водорода возрастает. Чем больше образуется при сепарации жидкой фазы, тем больше расходуется водорода на растворение. Количество растворенного водорода в процессе гидроочистки можно определить расчетом газового баланса на ЭВМ. Однако в некоторых случаях необходимо иметь предварительные

данные по общему расходу водорода. Как показал опыт эксплуатации установок гидроочистки, водородсодержащий газ теряется через неплотности системы, а также через сальниковые уплотнения компрессоров циркуляционного газа. Эти потери не зависят от вида перерабатываемого сырья, на их величину влияет состояние оборудования и культура эксплуатации установок. Утечка водорода на установках гидроочистки составляет 0,009-0,02% (масс.) на сырье.

### **3. Технологическая часть**

#### **3.1. Описание установки гидроочистки дистиллята дизельного топлива**

Основной целью процесса гидроочистки и гидрообессеривания топливных дистиллятов является улучшение качества последних за счет удаления таких нежелательных компонентов, как сера, азот, кислород, металлоорганические соединения и смолистые вещества, непредельные соединения.

Гидроочистку и гидрообессеривание бензиновых фракций проводят с целью подготовки сырья для установки каталитического риформинга. Такая предварительная обработка способствует улучшению некоторых важных показателей процесса риформинга, а именно; глубины ароматизации сырья, октанового числа получаемого бензина, а также увеличению срока службы катализатора.

Гидроочистку керосиновых и дизельных фракций проводят с целью снижения содержания серы до поры, установленных стандартом, и для получения товарных топливных дистиллятов с улучшенными характеристиками сгорания и термической стабильности. Одновременно снижается коррозионная агрессивность топлив и уменьшается образование осадка при их хранении.

Подвергаемые гидроочистке бензиновые фракции имеют различные температурные пределы выкипания в зависимости от дальнейшей их переработки: из фракций 85—180 и 105—180°C — обычно путем платформинга получают высококачественные бензины, а из фракций 60—85, 85—105, 105—140 и 130—165°C — концентраты соответственно бензола, толуола и ксилолов. Основным продуктом, получаемым при гидроочистке бензиновых фракций, является стабильный гидрогенизат, выход которого составляет 90—99% (масс.), содержание в гидрогенизате серы не превышает 0,002% (масс.).

Типичным сырьем при гидроочистке керосиновых дистиллятов являются фракции 130—240 и 140—230°C прямой перегонки нефти. Однако

при получении некоторых видов топлив верхний предел выкипания может достигать 315°C. Целевым продуктом процесса является гидроочищенная керосиновая фракция, выход которой может достигать 96—97% (масс.). Кроме того, получают небольшие количества низкооктановой бензиновой фракции (отгон), углеводородные газы и сероводород.

Одной из важных областей применения гидроочистки является производство малосернистого дизельного топлива из соответствующих дистиллятов сернистых нефтей. В качестве исходного дистиллята обычно используют керосиногазойлевые фракции с температурами вскипания 180—330, 180-360 и 240—360°C (метод разгонки стандартный). Выход стабильного дизельного топлива с содержанием серы не более 0,2% (масс.) составляет 97% (масс.). Побочными продуктами процесса являются низкооктановый бензин (отгон), углеводородный газ, сероводород и водородсодержащий газ.

Гидроочистке нередко подвергают дистилляты вторичного происхождения (газойли коксования, каталитического крекинга, висбрекипга и т. п.) как таковые или чаще в смеси с соответствующими прямогонными дистиллятами.

Процесс гидроочистки осуществляют на алюмо-кобальтмолибденовом (Al—Co—Mo) или на алюмо-никельмолибденовом (Al—Ni—Mo) катализаторе при условиях, приведенных ниже:

Показатели	Бензиновые фракции	Керосиновые фракции	Дистилляты дизельных топлив
Катализатор	Al—Ni—Mo Al—Ni—Mo	Al—Ni—Mo Al—Ni—Mo	Al—Ni—Mo Al—Ni—Mo
Температура, °C	380-420	350-360	350-410
Давление, МПа	2,5-5,0	7,0	3,0-4,0
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	1-5	5-10	4-6
Кратность циркуляции водородсодержащего газа, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> сырья	100-600	300-400	300-400

Используемый водородсодержащий газ, как правило, получают с установки каталитического риформинга; содержание в нем водорода колеблется от 60 до 95 % (об.).

Технологические схемы промышленных установок гидроочистки имеют много общего и различаются по мощности, размерам и технологическому оформлению секций сепарации и стабилизации. В составе промышленных комбинированных установок, например, на

комбинированной установке ЛК-бу имеются секции для гидрообессеривания дистиллятов дизельных и реактивных топлив.

Установка, предназначенная для гидроочистки дистиллята дизельного топлива, технологическая схема которой приведена на рис. V-1, включает реакторный блок, состоящий из печи и одного реактора, системы стабилизации гидроочищенного продукта, удаления сероводорода из циркуляционного газа, а также промывки от сероводорода дистиллята. Процесс проводится в стационарном слое алюмо-кобальтмолибденового катализатора.

Сырье, подаваемое насосом 1 смешивается с водородсодержащим газом, нагнетаемым компрессором 16. После нагрева в теплообменниках 6 и 4 и в змеевике трубчатой печи 2 смесь при температуре 380—425°C поступает в реактор 3. Разность температур на входе в реактор и выходе из него не должна превышать 10°C.

Продукты реакции охлаждаются в теплообменниках 4, 5 и 6 до 160°C, нагревая одновременно газосырьевую смесь, а также сырье для стабилизационной колонны. Дальнейшее охлаждение газопродуктовой смеси осуществляется в аппарате воздушного охлаждения 7, а доохлаждение (примерно до 38°C) — в водяном холодильнике 8.

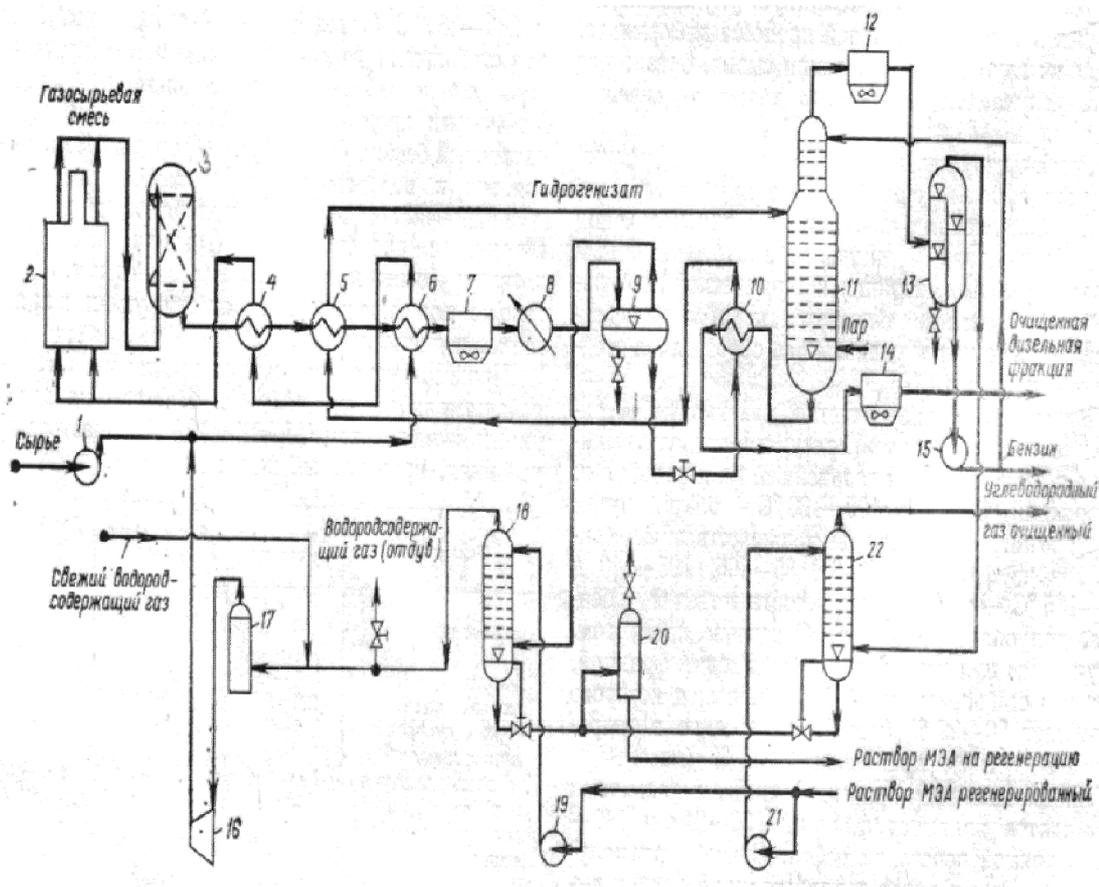
Нестабильный гидрогенизат отделяется от циркуляционного газа в сепараторе высокого давления 9. Из сепаратора гидрогенизат выводится снизу, проходит теплообменник 10, где нагревается примерно до 240°C, а затем — теплообменник 5 и поступает в стабилизационную колонну 11.

На некоторых установках проводится высокотемпературная сепарация газопродуктовой смеси. В этом случае смесь разделяется при температуре 210—230°C в горячем сепараторе высокого давления; уходящая из сепаратора жидкость поступает в стабилизационную колонну, а газы и пары — в аппарат воздушного охлаждения. Образовавшийся конденсат отделяется от газов в холодном сепараторе и направляется также в стабилизационную колонну.

Циркуляционный водородсодержащий газ после очистки в абсорбере 18 от сероводорода водным раствором моноэтаноламина возвращается компрессором 16 в систему.

В низ колонны 11 вводится водяной пар. Пары бензина, газ и водяной пар по выходе из колонны при температуре около 135°C поступают в аппарат воздушного охлаждения 12, и газожидкостная смесь разделяется далее в сепараторе 13. Бензин из сепаратора 13 насосом 15 подается на верх колонны // в качестве орошения, а балансовое его количество выводится с установки. Углеводородные газы очищаются от сероводорода в абсорбере 22.

Гидроочищенный продукт, уходящий с низа колонны 11, охлаждается последовательно в теплообменнике 10, аппарате воздушного охлаждения 14 и с температурой 50°C выводится с установки.



На установке имеется система для регенерации катализатора (выжиг кокса) газовоздушной смесью при давлении 2—4 МПа и температуре 400—550°C. После регенерации катализатор прокаливается при 550°C и 2 МПа газовоздушной смесью, а затем система продувается инертным газом.

#### 4. Расчётная часть

Константа скорости окисления сероводорода на оксидном катализаторе, определенная в кинетической области при 200°C, оказалась равной  $7 \text{ с}^{-1}$ , а энергия активации составила 83 кДж/моль. На промышленном зерне реакция протекает в области внутренней диффузии. Степень использования поверхности равна 0,1. В промышленном аппарате реакция идет при 300°C. Конверсия должна быть не ниже 95%. Расход газа  $10^3 \text{ м}^3/\text{час}$ . Определить необходимую загрузку катализатора.

**Решение.** Энергия активации в промышленном процессе будет составлять половину от энергии активации, измеренной в кинетической области:

$$E_{\text{акт}} = \frac{83}{2} = 41,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

а константа скорости при 300°С может быть оценена из аррениусовской зависимости константы скорости от температуры:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{E_{акм}}{RT^2},$$

$$k_{300} = k_{200} e^{\frac{E_{акм}}{R} \left( \frac{1}{573} - \frac{1}{473} \right)} = 44,2 c^{-1}.$$

Поскольку поверхность используется не полностью, то реальная константа скорости составляет:

$$k = 0,1 \cdot k_{300} = 4,42 c^{-1}.$$

Предположим, что конструируемый реактор является реактором идеального вытеснения, тогда степень превращения определяется из кинетического уравнения:

$$\frac{d[H_2S]}{dt} = -k_1 [H_2S],$$

$$[H_2S]_{\text{вых}} = [H_2S]_0 e^{-k_1 \tau},$$

где  $\tau$  – время контакта газа с катализатором. При требуемых параметрах

$$\tau = \frac{1}{k_1} \cdot \ln \frac{[H_2S]_0}{[H_2S]_{\text{вых}}} = \frac{1}{k_1} \cdot \ln \frac{1}{0,05} = 0,678 c,$$

а объем реактора (и, следовательно, загружаемый объем катализатора):

$$V = \tau \cdot 10^3 \frac{м^3}{час} = \tau \cdot 0,278 \frac{м^3}{с} = 0,188 м^3.$$

## 5. Безопасность жизнедеятельности

### 5.1 Охрана труда

Основная опасность промышленных объектов нефтепереработки представляет аварийная загазованность, пожары и взрывы. Многие из продуктов взрывопожароопасные или токсичные. Ежегодно в мире на нефтеперерабатывающих предприятиях происходит до 1,5 тысяч аварий, 4% которых уносят значительное количество человеческих жизней. Аварийность имеет тенденцию к росту. Совершенствование технологических процессов и оборудования является важным фактором повышения уровня безопасности производства. Характеристика производственных помещений по взрывоопасности. Операторная категория пожарной опасности Д. Класс по ПУЭ – не взрывоопасна. Насосная Категория А. Класс по ПУЭ – В –1а. Территория установки. Категория А. Класс по ПУЭ-В-1г.

Характеристика вредных веществ.

1. Окись углерода (СО). Бесцветный, ядовитый, огневзрывоопасный газ, без вкуса, с очень слабым запахом. Горит синеватым пламенем. ПДК-

20мг/м<sup>3</sup>. Пределы взрывоопасности 13-75% об. Основные симптомы: потеря сознания, отдышка, удушье.

2. Сероводород – H<sub>2</sub>S. Бесцветный газ с запахом тухлых яиц. Общий характер действия на организм : сильный нервный яд, вызывающий смерть от остановки дыхания, на дыхательные пути действует раздражающе. ПДК – 10 мг/м<sup>3</sup>. Пределы взрывоопасности 4,3-45,5 % . Индивидуальные защитные средства – фильтрующий противогаз марки «В».

3. Жирный газ. Агрегатное состояние при нормальных условиях – газообразное. Плотность паров по воздуху – 1,98.

4. Бензины. Класс опасности 4. Общий характер действия на организм – как наркотик. Крекинг бензин токсичнее бензинов прямой гонки. При концентраций любого бензина 35000-40000 мг/л опасны для жизни даже при вдыхании 5-10 минут. ПДК-100 мг/м<sup>3</sup> . Предел взрываемости 0,87-8,75 % . При работе с бензином применяется противогаз марки «А».

Мероприятия при охране труда. Начальник цеха производит ежедневно проверку в подразделениях цеха, состояние охраны и условия труда организация рабочих мест, исправность оборудования, правильность ведения технологического процесса и операций.

Начальник установки производит ежедневно проверку рабочих мест оборудования, приборов, средств коллективной и индивидуальной безопасности, работоспособность сигнализаций и блокировок.

Охрана труда и техника безопасности – это комплекс методов, разработанных и направленных на охрану здоровья и безопасности сотрудников предприятий в процессе выполнения ими их рабочих обязанностей в рабочее время, а также при работе сотрудников с различным оборудованием. Охрана труда и техника безопасности регулируется рядом различных нормативно-правовых, законодательных актов, в том числе Трудовым Кодексом Республики Узбекистан, реализация данного направления обеспечивается согласованными совместными действиями органов власти Республики, субъектами органов власти Республики, органами местного самоуправления, работодателями, их объединениями, профсоюзами и другими уполномоченными лицами представительных органов по охране труда.

### **Охрана окружающей среды.**

Социальное значение.

В середине нашего столетия резко обострилась проблемы связанные с химическим загрязнением биосфера, нередко приводящие к острым токсично-экологическим ситуациям. Основными источниками загрязнения

атмосферы являются резервуары и сами нефтепродукты. Укрепление установок существенно сокращает выбросы вредных веществ в атмосферу.

Отходы и выбросы.

1. Отработанный раствор щелочи. Образуется постоянно. Отработанный раствор щелочи перерабатывается на установки СЩС. Количество 300 т/год.

2. Отработанные масла. Отработанные масла отводятся на установку регенераций масел. Сточные воды с охлаждающих насосов направляются на биологическую очистку УВК и ОСВ. Место сброса в промышленную канализацию после локальной очистки.

Мероприятия по охране окружающей среды.

Мероприятия по сокращению выбросов при режиме 1:

1. Усилить контроль за точным соблюдением технического режима согласно технологическому регламента.

2. Запретить работу оборудования на форсированном режиме.

3. Усилить контроль за работой технологического оборудования, запорной арматуры, приборов КИП и А.

4. Прекратить продувку, пропарку, чистку оборудования и ремонтные работы, связанные с повышенным выделением вредных веществ в атмосферу. Выбросы всего по цеху с мероприятиями 130,205 г/сек.

## **5.2 Требования по технике безопасности**

**Техника безопасности** – это комплекс мероприятий организационно-технического характера, которые направлены на создание безопасных условий труда на предприятии, позволяя снизить или исключить производственный травматизм. Для этого проверяют исправность действующего оборудования, защитных приспособлений к машинам, станкам, нагревательным установкам. Оптимизируют с целью безопасности условия работы, обеспечивая хорошую освещенность рабочих мест и производственных помещений, хорошую вентиляцию, своевременное удаление пыли и отходов производства, поддержание нормальной температуры в помещениях. Лицом, ответственным за выполнение условий безопасности труда на предприятии, проводится инструктаж по правилам техники безопасности на предприятии в целом и при работе с конкретным оборудованием, обучение персонала и проверка знаний о правилах безопасности. Также охрана труда на предприятии включает в себя обеспечение персонала инструкциями по технике безопасности, оснащение рабочих мест плакатами и наглядными пособиями по работе с оборудованием и изображениями, визуализирующими наиболее опасные

места на производстве и действия, предотвращающие производственный травматизм.

### ***Требования по технике безопасности к сотрудникам предприятия***

Чтобы снизить производственный травматизм, сотрудники также обязаны придерживаться определенных требований и правил поведения на рабочем месте, которые предусматривает техника безопасности:

- надевать спецодежду, которая должна быть в полном порядке, а также рабочую обувь;
- перед началом работы подготовить рабочее место, освободить его для работы, проверить освещенность и исправность оборудования;
- убедиться, что пол на рабочем месте в исправности, не скользит, и нет на полу посторонних предметов, об которые можно споткнуться;
- во время работы с конкретным видом оборудования пользоваться защитными приспособлениями – перчатками, очками, сетками и другими;
- не наклоняться близко к работающему оборудованию и пользоваться технологическими картами.

## **6. Выводы**

В результате курсовой работы были описаны катализаторы процесса гидроочистки газойля, механизм процесса гидроочистки газойля, а также использование водорода в процессах гидроочистки.

В технологической части была описана установка гидроочистки дистиллята дизельного топлива. Описана эффективность использования данного процесса.

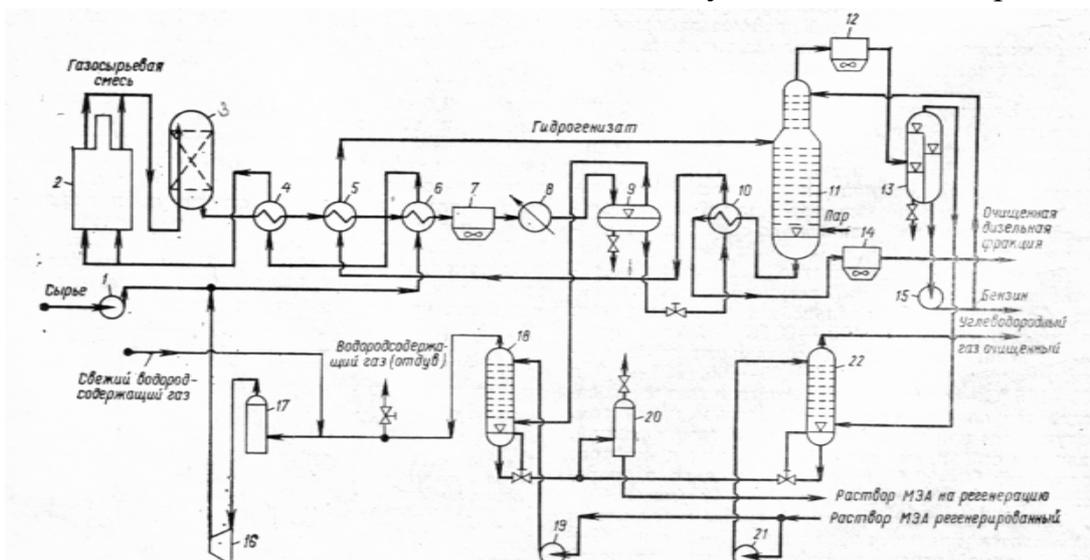
В расчётной части было определено необходимое количество загрузки катализатора, при условии: константа скорости окисления сероводорода на оксидном катализаторе, определенная в кинетической области при 200°C, оказалась равной  $7 \text{ с}^{-1}$ , а энергия активации составила 83 кДж/моль. На промышленном зерне реакция протекает в области внутренней диффузии. Степень использования поверхности равна 0,1. В промышленном аппарате реакция идет при 300°C. Конверсия должна быть не ниже 95%. Расход газа  $10^3 \text{ м}^3/\text{час}$ .

В части безопасность жизнедеятельности описываются мероприятия по защите персонала от воздействия ядовитых и токсичных веществ, спецодежда и защитные приспособления, контроль воздушной среды и требования для охраны окружающей среды.

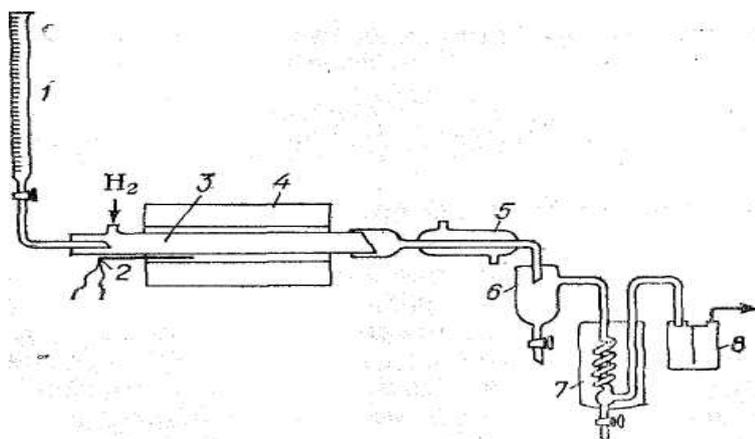
В графической части были представлены два чертежа: схема технологической схемы установки гидроочистки и схема лабораторной установки каталитического гидрирования и восстановления катализатора.

## 7. Графическая часть

### 1. Схема технологической схемы установки гидроочистки



### 2. Схема установки каталитического гидрирования и восстановления катализатора



1—дозировочное устройство; 2—термопара; 3—трубка-реактор; 4—электродная печь; 5—холодильник; 6—приемник; 7—охлаждающая склянка; 8—промежуточная емкость

## Список литературы

1. И.Л. Гурьевич «Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа» М., Мир, 1993, 271 стр.
2. В. Смилович «Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородов», М., Химия, 2000, 327 стр.
3. Ч. Томас. «Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы» М., Мир, 1993, 271 стр.
4. Е.Д. Радченко и др. «Промышленные катализаторы. Гидрогенизации переработки нефти» Л., Химия 1995, 274.
5. [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)
6. [www.neft-gaz.ru](http://www.neft-gaz.ru)
7. [www.oil-gas.at](http://www.oil-gas.at)

## **ТЕМА 2. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ КОНВЕРТИРОВАННОГО ГАЗА ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И РАСЧЁТ МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА АБСОРБЕРА**

### **ВВЕДЕНИЕ**

#### **2.ТЕХНИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

- 2.1 Методы очистки конвертированного газа от CO<sub>2</sub>
- 2.2 Водная очистка газов от CO<sub>2</sub> под давлением
- 2.3 Очистка газов от CO<sub>2</sub> растворами этаноламинов
- 2.4 Очистка газов от CO<sub>2</sub> горячим раствором поташа

#### **3.ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

- 3.1 Характеристика исходного сырья и продукта
- 3.2 Физико-химические основы процесса
- 3.3 Выбор и описание технологической схемы

#### **4.РАСЧЁТНАЯ ЧАСТЬ**

- 4.1 Материальный баланс абсорбера

#### **5. БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ**

- 5.1 Охрана труда и окружающей среды
- 5.2 Требования по технике безопасности

#### **6.ГРАФИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

1. Технологическая схема очистки газа горячим раствором поташа, содержащим ДЭА
2. Схема материальных потоков

### **ВЫВОДЫ**

### ***МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ***

#### **Введение**

Во всех развитых странах азотная промышленность является в настоящее время одной из основных ведущих отраслей. Бурное развитие азотной промышленности объясняется, в первую очередь, необходимостью обеспечить населения продуктами земледелия. Без минеральных удобрений, а главное азотных, невозможно решить задачи интенсификации сельского хозяйства. Первые этапы развития производства аммиака характеризуются совершенствованием отдельных технологических звеньев общего процесса. Строительство новых заводов и установок осуществляется на основе все более рациональных и совершенных технологических схем, применяются все

более надежные конструкции технологических аппаратов и энергетических машин, более активные, селективные и стабильные катализаторы, растворители и поглотители, степень автоматизации управления производством.

В настоящее время основным промежуточным продуктом для получения огромного числа различных азотосодержащих соединений является аммиак, а синтез его из водорода и азота - единственным крупномасштабным методом производства этого важнейшего продукта.

Важную роль в производстве аммиака играет очистка газов. Она предусматривает удаление из промышленных или природных газов вредных и балластных примесей с тем, чтобы очищенный газ был пригоден для транспортирования, дальнейшей химической переработки и непосредственного использования. Эффективность процесса абсорбции  $\text{CO}_2$  горячим раствором  $\text{K}_2\text{CO}_3$  зависит от температуры, парциального давления  $\text{CO}_2$  и водяного пара над раствором, концентрации активирующей добавки и щелочности раствора.

Целью курсовой работы является расчет процесса абсорбции диоксида углерода в агрегате получения аммиака.

Объект исследования: стадия очистки конвертированного газа от диоксида углерода при производстве аммиака.

## **2. Техническая часть**

### **2.1 Методы очистки конвертированного газа от $\text{CO}_2$**

Диоксид углерода содержится в природном и коксовом газах, в конвертированном газе. В последнем содержание  $\text{CO}_2$  наибольшее и составляет в зависимости от исходного сырья и метода конверсии 20 -30 % объёмных. Можно выделить физические и химические методы очистки от диоксида углерода. Физические методы основаны на повышенной растворимости его в жидкостях или на конденсации  $\text{CO}_2$  при умеренном охлаждении. Большинство химических методов основано на абсорбции этих примесей растворами химических реагентов, а в случае тонкой очистки – на каталитическом восстановлении их  $\text{H}_2$  до  $\text{CH}_4$ . Почти все способы удаления  $\text{CO}_2$  дают возможность получить его в качестве побочного продукта, используемого в производстве карбамида.

Для грубой очистки газа от двуокиси углерода применяются следующие способы:

1. Водная очистка под давлением, а также физическая абсорбция органическими растворителями, имеющими низкое давление паров при обычной температуре.

2. Моноэтаноламиновая очистка при атмосферном давлении.
3. Очистка горячим раствором поташа.

Для тонкой очистки газа от двуокиси углерода применяются следующие способы:

1. Моноэтаноламиновая очистка под давлением.
2. Очистка водными растворами щелочей.
3. Низкотемпературная очистка органическими растворителями с одновременным удалением из газа двуокиси углерода и органических сернистых соединений.
4. Каталитическое гидрирование, осуществляемое совместно с очисткой от окиси углерода.

## 2.2 Водная очистка газов от CO<sub>2</sub> под давлением

Способ очистки основан на различной растворимости в воде двуокиси углерода. При невысоких парциальных давлениях растворимость CO<sub>2</sub> в воде невелика, но с увеличением давления она возрастает. При следующем снижении давления растворённая двуокись углерода выделяется из раствора. Водная очистка газа от двуокиси углерода под давлением весьма эффективна при высоком содержании CO<sub>2</sub> в газе. Этот способ отличается простотой и позволяет многократно использовать оборотную воду. Одновременно с растворением двуокиси углерода в воде растворяются и другие компоненты конвертированного газа: водород, азот, окись углерода, сернистые соединения. По химическим свойствам CO<sub>2</sub> является ангидридом угольной кислоты. С водой реагируетс образованием угольной кислоты, согласно уравнения:



В технической оборотной воде, используемой для водной очистки от CO<sub>2</sub>, содержатся растворённые соли, которые понижают растворимость CO<sub>2</sub> в технической воде по сравнению с чистой. Существенное значение для экономичности процесса водной очистки имеет расход воды на очистку и расход энергии на подачу этой воды.

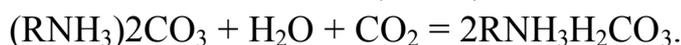
Расход воды на очистку конвертированного газа от двуокиси углерода зависит от степени извлечения CO<sub>2</sub>, температуры, общего и парциального давления CO<sub>2</sub> в газовой смеси до очистки. Если конвертированный газ в процессе конверсии углеводородов или газификации топлива получают при атмосферном давлении, то перед водной очисткой газ компримируют. Выбор давления для водной очистки от CO<sub>2</sub> зависит от нескольких факторов.

С увеличением давления возрастает растворимость CO<sub>2</sub> в воде и уменьшается количество воды, необходимой для промывки, почти обратно

пропорционально давлению. При этом снижается расход энергии на подачу воды. С другой стороны, работа сжатия двуокиси углерода от начального низкого давления до давления абсорбции с увеличением давления возрастает. Суммарный расход энергии на водную промывку газа в пределах 1-3 МПа практически не зависит от давления. Однако с увеличением давления уменьшаются размеры абсорбера и возрастает степень очистки газа от  $\text{CO}_2$ , поэтому целесообразно конвертированный газ компримировать до 3 МПа.

### 2.3 Очистка газов от $\text{CO}_2$ растворами этаноламинов

Для очистки газа от  $\text{CO}_2$  применяют растворы этаноламинов (аминоспиртов), которые обладают щелочными свойствами и при взаимодействии с кислотами образуют соли. Обычно используют водные растворы моноэтаноламина  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ , диэтаноламина  $(\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2)_2\text{NH}$  и триэтаноламина  $(\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2)_3\text{N}$ . Наиболее сильным основанием среди этаноламинов является моноэтаноламин, который нашёл широкое применение в промышленности для очистки газов. При абсорбции  $\text{CO}_2$  растворами этаноламинов образуются карбонаты и бикарбонаты. Попутно может абсорбироваться сероводород, и образовываться сульфиды и бисульфиды. Эти соединения при температуре выше  $100^\circ\text{C}$  диссоциируют с выделением из растворов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Взаимодействие моноэтаноламина  $\text{RNH}_2$  (где R - группа  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2$ ) с двуокисью углерода может быть представлено следующими реакциями:



При поглощении двуокиси углерода водным раствором моноэтаноламина выделяется - 66 кДж/моль тепла, при абсорбции сероводорода - 65 кДж/моль.

При совместном поглощении  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  растворимость каждого компонента уменьшается. Несмотря на то, что поглотительная способность раствора моноэтаноламина по отношению к  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии  $\text{CO}_2$  снижается, коэффициент абсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  значительно выше, чем  $\text{CO}_2$ , и возможна избирательная абсорбция сероводорода из конвертированного газа, содержащего двуокись углерода. Поглотительная способность абсорбента возрастает с понижением температуры и повышением давления. При повышении температуры и понижении давления равновесие химических реакций, протекающих при абсорбции, сдвигается влево. На этом основана регенерация раствора МЭА, насыщенного кислыми газами при абсорбции. Насыщенный раствор нагревают, при этом происходит разложение

химических соединений и десорбция кислых газов из раствора, сопровождаемая также испарением из раствора воды.

В процессе этаноламиновой очистки газа от  $\text{CO}_2$  протекают побочные реакции, вызывающие необратимые изменения состава раствора, снижающие его поглотительную способность и приводящие к потерям амина. Растворы этаноламинов вызывают коррозионное разрушение оборудования в определённых условиях, особенно при высоких степенях насыщения кислыми газами. Подобно растворам аммиака, они разрушающе действуют на медь, цинк и их сплавы. Поэтому аппараты и трубы, соприкасающиеся с растворами аминов, нельзя выполнять из этих металлов. В кипящих водных растворах моноэтаноламина малоуглеродистые стали также подвергаются коррозии под действием  $\text{CO}_2$ . Присутствие в растворах МЭА посторонних примесей увеличивает скорость коррозии углеродистой стали. Поэтому необходимо применять возможно более чистый моноэтаноламин и систематически подвергать очистке поглотительный раствор путём его перегонки в присутствии щёлочи. Экономичность процесса очистки определяется в основном расходом тепла на регенерацию раствора моноэтаноламина. Снижение расхода тепла на регенерацию раствора в различных технологических схемах МЭА очистки решается различными путями.

Одним из распространённых методов решения этих задач в мировой практике является замена МЭА на метилдиэтанолламин (МДЭА). Известно, что реакционная способность азотсодержащей группы у первичных алканоламинов таких, как МЭА, выше, чем вторичных алканоламинов, таких, как диэтанолламин (ДЭА), и третичных алканоламинов, таких, как триэтанолламин (ТЭА), и метилдиэтанолламин (МДЭА). Наличие третьей ОН-группы в молекуле ТЭА ослабляет реакционную способность азотсодержащей группы, поэтому МДЭА имеет несколько более высокую поглотительную способность, чем ТЭА.

Растворы МДЭА легче регенерируются, скорость коррозии и деградации раствора меньше, чем у МЭА. С другой стороны, кинетика абсорбции  $\text{CO}_2$  растворами МДЭА не обеспечивает необходимую степень очистки синтезгаза.

МДЭА (третичный амин) по сравнению с МЭА (первичный амин) имеет меньшую коррозионную активность, что позволяет применять на стадии абсорбции более концентрированные водные растворы МДЭА (30-50% масс.) по сравнению с МЭА (12-18%).

Использование МДЭА обеспечивает экономию энергозатрат (греющий пар) также за счет меньшей теплоты десорбции МДЭА по сравнению с МЭА

при регенерации абсорбента. Сравнительные расчеты показывают, что потребное количество тепла на регенерацию растворов МДЭА на 30-40% меньше, по сравнению с МЭА. При применении МДЭА наблюдается значительное снижение деструкции абсорбента по сравнению с растворами МЭА. Отмечено, что на внутренних поверхностях оборудования отсутствуют отложения, возникавшие ранее за счет деструкции применявшихся абсорбентов на основе МЭА. Эти положительные моменты, наряду с отмеченной ранее низкой коррозионной активностью растворов МДЭА приводят к тому, что упрощается плановый ремонт оборудования, сокращается время его проведения. Отсутствие отложений на внутренней поверхности оборудования повышает эффективность теплообмена, что также приведет к снижению энергозатрат.

При применении раствора МЭА в качестве абсорбента наблюдаются потери МЭА за счет уноса паров на стали десорбции, где температура потоков достигает 115 °С - 130 °С. При применении МДЭА, температура кипения которого (247 °С) значительно выше, чем у МЭА (170 °С), унос амина при регенерации раствора при рабочих температурах абсорберов значительно снижается, до величины близкой к нулю.

Таким образом, замена МЭА на МДЭА обеспечит экономию материальных ресурсов на очистку газа по следующим статьям:

- снижение энергозатрат до 30 % за счет снижения циркуляционного расхода рабочего раствора, повышения степени насыщения рабочего раствора, меньшей теплоты десорбции МДЭА ;

- снижение затрат на обслуживание и ремонт оборудования вследствие низкой коррозионной активности абсорбентов и отсутствие смолообразования ;

при сложившемся уровне цен на МЭА и на МДЭА, вследствие более длительного срока работы абсорбента без снижения его характеристик и добавления свежего МДЭА в процесс эксплуатации, срок окупаемости при переходе на МДЭА составит 1,2-1,8 лет;

- снижение затрат на покупку абсорбента благодаря применению отечественного МДЭА взамен импортных аналогов .

Наиболее близким по совокупности существенных признаков заявляемому устройству является агрегат моноэтаноламиновой очистки газовых смесей с регенерацией раствора в регенераторе-рекуператоре, более известный среди специалистов как “Агрегат АМ-76” (по маркировке Государственного института азотной промышленности - ГИАП).

Агрегат включает абсорбер с контактным устройством, выполненным в виде высокослойных ситчатых тарелок с входами тонко регенерированного и

грубо регенерированного абсорбента и выходом насыщенного раствора, регенератор-рекуператор с входом насыщенного раствора и двумя, расположенными в двух уровнях выходами грубо регенерированного и тонко регенерированного абсорбента, тарелками со встроенными теплообменниками, связанными с выходом грубо регенерированного абсорбента и входом груборегенерированного абсорбента абсорбера, конденсаторы загрязненного и чистого диоксида углерода с выходом флегмы, холодильники грубо- и тонкорегенерированного растворов абсорбента, вынесенный кипятильник для нагрева куба регенератора, а также систему насосов, трубопроводов и запорно-регулирующие элементы.

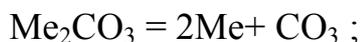
Основными недостатками данного устройства являются его увеличенная материалоемкость из-за необходимости поддержания достаточно высокого избыточного давления процесса, недостаточно высокая эффективность работы и ограниченная азотной промышленностью область применения.

Техническим результатом изобретения является упрощение конструкции за счет совмещения функций нагревателя (кипятильника) регенератора с собственно регенератором (массообменным аппаратом), снижение общего избыточного давления процесса и парциального давления диоксида углерода за счет изменения конфигурации потоков, уменьшение удельных энергозатрат на очистку газа от диоксида углерода за счет уменьшения теплорассеивающих поверхностей, а также расширение области применения этаноламиновой очистки - ее распространение на процессы очистки колошникового газа доменного производства с целью его рецикла, очистки восстановительного газа в производстве губчатого железа и очистки топочных газов с выделением товарного диоксида углерода.

Для достижения заявляемого технического результата в известном устройстве для очистки газовых смесей от диоксида углерода, содержащем абсорбер с входом абсорбента и выходом насыщенного раствора, регенератор-рекуператор с входом насыщенного раствора и выходом регенерированного абсорбента, тарелками со встроенными теплообменниками, связанными с выходом регенерированного абсорбента, и кипятильником, конденсатор-отделитель диоксида углерода с выходом флегмы, холодильник регенерированного абсорбента, насосы, трубопроводы и запорно-регулирующие элементы, абсорбер выполнен с пакетными насадками и содержит в своей средней части, по меньшей мере, один контур охлаждения, выполненный в виде устройства отбора частично насыщенного раствора абсорбента, циклически связанного с промежуточной емкостью и промежуточным холодильником.

## 2.4 Очистка газов от CO<sub>2</sub> горячим раствором поташа

Водные растворы карбонатов натрия и калия поглощают двуокись углерода с образованием бикарбонатов. В водном растворе карбонат диссоциирует на ионы:

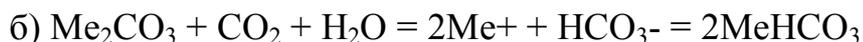


где Me - натрий или калий.

Поглощение CO<sub>2</sub> водой определяется скоростью относительно медленной реакции:



Суммарный процесс поглощения выражается в виде:



Обычно абсорбцию газов ведут при низкой температуре, что связано с уменьшением растворимости газов в жидкостях при повышении температуры. В данном случае при поглощении CO<sub>2</sub> растворами карбонатов образующиеся бикарбонаты менее растворимы в воде, чем карбонаты. Поэтому повышение температуры должно способствовать увеличению растворимости в воде солей - карбонатов и бикарбонатов. Растворимость солей калия выше растворимости солей натрия, поэтому для очистки применяют водный раствор карбоната калия - поташа - при повышенной температуре. С повышением температуры возрастает концентрация соли в растворе, что позволяет компенсировать отрицательное влияние температуры на растворимость газа. С другой стороны, повышение температуры способствует увеличению скорости гидратации по реакции "а". Поэтому растёт скорость всего процесса абсорбции CO<sub>2</sub>.

Растворимость CO<sub>2</sub> в горячем растворе поташа в значительной степени зависит от парциального давления двуокиси углерода над раствором. Поэтому абсорбцию CO<sub>2</sub> горячими растворами поташа осуществляют при повышенном давлении. Наименьшее парциальное давление двуокиси углерода, при котором поташная очистка экономически целесообразна, равно 0,14 МПа. При снижении давления равновесие реакции "б" смещается влево. На этом основана регенерация горячего раствора поташа, насыщенного CO<sub>2</sub>. Таким образом, указанные физико-химические особенности процесса очистки позволяют проводить абсорбцию и регенерацию почти при одинаковой температуре, причём абсорбция идёт при повышенном давлении, а десорбция (регенерация) раствора - при снижении давления до атмосферного. Поглотительная способность горячих растворов поташа в производственных условиях колеблется в пределах 20 - 35 м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/м<sup>3</sup>.

Одноступенчатая очистка горячим раствором поташа позволяет достичь остаточного содержания в очищенном газе 0,5 - 0,6% CO<sub>2</sub> (грубая очистка газа). Повышение температуры до 100°C в процессе абсорбции недостаточно для ускорения реакции и достижения тонкой очистки газа. Поэтому для повышения скорости процесса абсорбции при более низкой температуре применяют различные активирующие добавки.

При регенерации равновесие этих реакций сдвигается влево. При изучении поглотительной способности мышьяково - поташных растворов установлено, что такие растворы при одинаковой температуре способны поглотить большее количество CO<sub>2</sub> при максимальном насыщении до момента появления твёрдой фазы KНСО<sub>3</sub>, чем соответствующие для данной концентрации калия обычные поташные растворы, и это количество CO<sub>2</sub> увеличивается с повышением содержания мышьяка.

### 3. Технологическая часть

#### 3.1 Характеристика исходного сырья и продукта

После II ступени конверсии СО газ имеет следующий состав, % об: Н<sub>2</sub> – 60, N<sub>2</sub> – 20, СО<sub>2</sub> – 19, инертны – 1.

Поскольку после конверсии СО резко возрастает содержание в газовой смеси нежелательного СО<sub>2</sub> следующей технологической стадией является очистка газа от СО<sub>2</sub>. Водные растворы поташа, активированные различными добавками, широко применяются для очистки газов от СО<sub>2</sub>.

Карбонат калия (мол. масса, 138,2) — белый кристаллический порошок, очень гигроскопичен, плотность при 30°C равна 2428 кг/м<sup>3</sup>, температура плавления 898 СС, теплоемкость при 50°C—905,61 Дж/(кг·К). Растворимость К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> в воде составляет: при 25 °С —111, при 100 °С -155, при 135 °С—203 г на 100 г Н<sub>2</sub>О.

Таблица 1- Температура кипения водных растворов К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> при атмосферном давлении

С(К <sub>2</sub> СО <sub>3</sub> ), % (масс.)	18,3	28,6	37,7	44,0	51,0	66,7
Ткип, оС	102	104	107	110	115	135

Таблица 2 - Теплота растворения К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> в воде

С(К <sub>2</sub> СО <sub>3</sub> ), % (масс.)	0	7,12	13,3	23,5	27,7	43,5
ДН, кДж/кг	-199,3	-211,4	-218,1	-223,2	-224,0	-223,6

### *Требования к качеству природного газа и воздуха*

Несмотря на многообразие сырья в целом, в настоящее время конверсия прир.газа, т.е. метана и его гомологов, является основным промышленным методом получения водорода и технологических газов для синтеза аммиака, спиртов, моторных топлив и других продуктов.

В целом, примеси оказывают следующее вредное воздействие в химических процессах:

1. отравление катализатора
2. может вызывать коррозию аппаратуры
3. вызывают протекание побочных реакций
4. ухудшают качества продукта, загрязняя его

По содержанию примесей природный газ должен удовлетворять следующим требованиям:

- общая массовая концентрация серосодержащих соединений в пересчете на серу: не более 80 мг/м<sup>3</sup>. В том числе серосодержащих органических

соединений, не более 60 мг/м<sup>3</sup>. Серосодержащих не органических соединений не более 20 мг/м<sup>3</sup>

- массовая концентрация газ. конденсатора не более 15 г/м<sup>3</sup>

- массовая концентрация механических примесей не более 1 мг/м<sup>3</sup>

- теплотворная способность 33900-36600 кДж/ м<sup>3</sup>

Высокие требования предъявляются и к технологическому воздуху по содержанию вредных примесей:

- массовая концентрация сернистых соединений в пересчете на серу не более 0,05 мг/м<sup>3</sup>

- массовая концентрация хлора и других галоидов в пересчете на хлор, не более 0,01 мг/м<sup>3</sup>

- массовая концентрация фосфатов в пересчете на PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, не более 0,01 мг/м<sup>3</sup>

- массовая концентрация масла и механических примесей отсутствует.

При очистке из газа извлекается 99,0 % CO<sub>2</sub>

### **3.2 Физико-химические основы процесса**

Взаимодействие диоксида углерода с K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при абсорбции CO<sub>2</sub> из газов протекает по реакции:



Максимальная концентрация поташа в рабочем растворе выбирается таким образом, чтобы степень превращения карбоната была на 10—20%

ниже величины, при которой начинает выпадать осадок. В таблицах 5-6 приведены экспериментальные данные по растворимости и дифференциальных теплотах растворения  $\text{CO}_2$  в водных растворах поташа различной концентрации при температурах 40—170°С.

Таблица 3 - Равновесное давление  $\text{CO}_2$  над водными растворами  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при различных температурах

Концентрация $\text{CO}_2$ в растворе, м3/м3 (t, оС)	Температура оС				
	40	50	60	70	80
20%-ный раствор $\text{K}_2\text{CO}_3$ (1,72 моль/л)					
4,3	104	135	198	299	-
5,1	-	-	243	348	453
7,1	319	512	724	1048	-
10,9	1285	2025	2685	-	-

Таблица 4 - Равновесное давление  $\text{CO}_2$  над 20%-ными водными растворами  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при различных температурах (Па)

Концентрация $\text{CO}_2$ в растворе, м3/м3 раствора	Температура оС							
	40	50	60	70	80	120	140	170
4,72	-	72	120	149	241	-	-	-
7,68	-	197	283	419	520	-	-	-
10,25	236	315	477	783	119	-	-	-
11,45	269	423	619	937	1333	-	-	-
15,15	592	901	1361	2009	2466	-	-	-
19,75	897	1552	2377	3666	5290	16000	26664	49338
21,5	1105	1865	2989	4037	6932	20000	34660	61320
26,25	1986	3162	4919	-	14000	37330	66660	108000
31,43	-	-	-	-	31330	73330	125300	192000
37,72	-	-	-	-	77330	159980	253300	353300
44,0	-	-	-	-	173320	306640	466600	593300

Добавление диэтанолamina (ДЭА) в поташный раствор позволяет значительно снизить равновесное давление  $\text{CO}_2$  над раствором при малых степенях его карбонизации (в условиях верха абсорбера), т. е. достичь более тонкой очистки, а также увеличить скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  горячим раствором карбоната калия в 1,5—2 раза по сравнению с абсорбцией чистым раствором  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при высоких степенях карбонизации раствора.

### 3.3 Выбор и описание технологической схемы

Способ очистки газов горячими растворами поташа основан на увеличении растворимости солей в воде и скорости абсорбции  $\text{CO}_2$  при повышении температуры. Эти физико-химические особенности позволяют осуществить процессы абсорбции и регенерации практически при одинаковых температурах, причем абсорбция протекает при повышенном давлении, а регенерация - при давлении, близком к атмосферному. Схема процесса очистки газа от  $\text{CO}_2$  горячими растворами поташа, активированными ДЭА, приведена на рис.3. Абсорбция осуществляется при давлении 2,79 МПа по двухпоточной схеме. Около 20% циркулирующего раствора (тонкорегенерированного) поступает в верхнюю часть абсорбера при температуре  $70^\circ\text{C}$ , остальной раствор (груборегенерированный) подается в среднюю часть абсорбера.

Насыщенный диоксидом углерода раствор, выходящий из нижней части абсорбера, дросселируется до  $2,94 \cdot 10^5$  Па и направляется в регенератор. Основная часть раствора (80%) подвергается грубой регенерации при  $114 - 115$  оС, выводится из средней части регенератора и поступает в среднюю часть абсорбера. Меньшая часть, раствора регенерируется при  $117 - 119^\circ\text{C}$ , охлаждается до  $70^\circ\text{C}$  и поступает в верхнюю часть абсорбера. В схеме предусмотрена непрерывная фильтрация около 2% общего количества циркулирующего раствора на активированном угле. Для устранения коррозии оборудования амино-поташными растворами в рабочем растворе должна постоянно поддерживаться определенная концентрация [от 0,4 до 0,6% (масс.)] ингибитора коррозии — пентоксида ванадия. Однако в процессе эксплуатации происходит постепенное восстановление ионов  $\text{V}_5^+$  в ионы низшей валентности, которые не обладают ингибирующим действием. Поэтому необходимо периодически проводить окисление части рабочего раствора для перевода ионов ванадия низшей валентности в ион  $\text{V}_5^+$ . Для окисления можно использовать воздух, барботирующий через раствор, или нитрит калия ( $\text{KNO}_2$ ), который добавляют в раствор. Воздух направляют либо в нижнюю часть регенератора, либо в емкость для приготовления раствора, в которую предварительно заливают часть рабочего тонкорегенерированного раствора. При эксплуатации установок очистки газов поташными растворами возможно сильное вспенивание этих растворов. Причины вспенивания, могут быть различными, например, накопление продуктов коррозии металлической насадки или веществ, выщелачиваемых из пластмассовых насадок. Для предотвращения вспенивания рабочих растворов в систему необходимо постоянно вводить антивспениватели.

Во избежание коррозионного растрескивания оборудования содержание ионов  $\text{Cl}^-$  в горячем поташном растворе не должно превышать 20—30 мг/л. Поэтому для приготовления рабочего раствора следует использовать поташ марки х.ч. или ч. д. а. и перед пуском необходимо тщательно промывать систему. При приготовлении рабочего раствора и подпитки системы не рекомендуется смешивать  $\text{V}_2\text{O}_5$  и ДЭА перед загрузкой, поскольку  $\text{V}_2\text{O}_5$  является окислителем. К приготовленному раствору поташа сначала добавляют  $\text{V}_2\text{O}_5$  затем диэтаноламин.

При этом возможны два варианта процесса карбонизации КОН: 1) чистым диоксидом углерода в специальной емкости и 2) непосредственно в абсорбере при абсорбции  $\text{CO}_2$  из конвертированного газа. Применение КОН, бедного хлором, позволяет снизить затраты на процесс очистки, так как его стоимость в несколько раз ниже стоимости поташа марки х. ч. Недостатком щелочи является большая коррозионная активность ее растворов. В связи с этим, учитывая недопустимость коррозии оборудования и выщелачивания керамической насадки, при применении КОН должны соблюдаться следующие условия: содержание хлоридов в исходном КОН не должно превышать 0,004% (масс.); концентрация КОН в циркулирующем растворе в любой точке системы не должна превышать 2% (масс.); концентрация раствора КОН в емкости приготовления не должна превышать - 25% (масс.) .

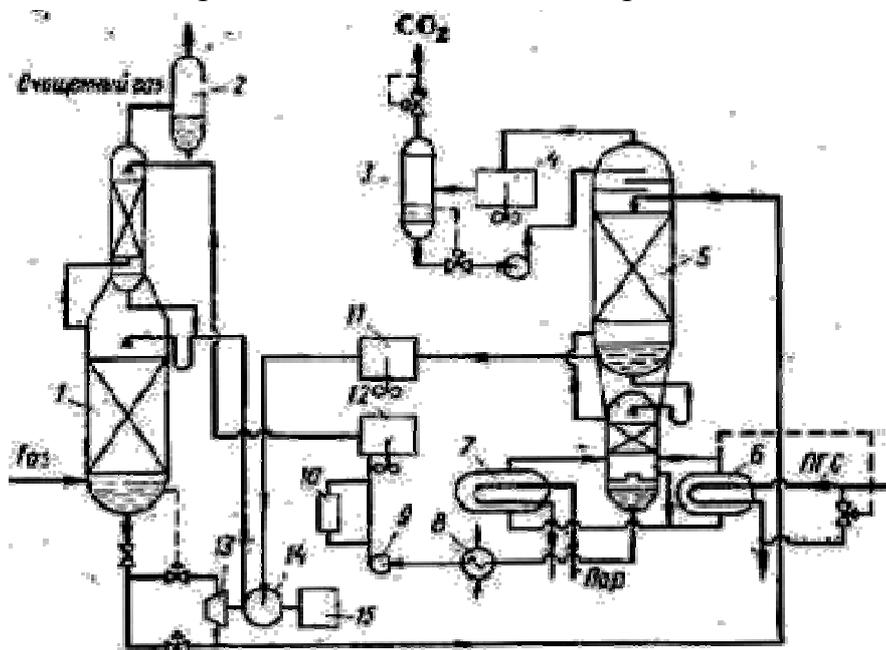


Рисунок 1 - Схема очистки газа горячим раствором поташа, содержащим ДЭА: 1 – абсорбер; 2,3 – брызгоуловители; 4, 11, 12 – воздушные холодильники; 5 – регенератор; 6 – парогазовый кипятыльник; 7 – паровой кипятыльник; 8 – подогреватель питательной воды; 9, 14 – насосы; 10 – фильтр; 13 – турбина; 15 – электродвигатель.

## 4. Расчётная часть

### Материальный баланс абсорбера

Расчет

1. Заданную производительность 2000т/сут по аммиаку пересчитаем на технологический газ, кг/ч.

1.1. Пересчет т/сут в кг/ч:

$$m=2000\text{т/сут} \cdot 1000\text{кг} / 24\text{ч}=83333 \text{ кг/ч (NH}_3\text{)}. \quad (1)$$

1.2. По реакции:



определим количество азота:

$$m=G(\text{NH}_3) \cdot M(\text{N}_2) / (2 \cdot M \text{NH}_3), \quad (3)$$

где M – молярная масса, кг/кмоль.

$$m=83333 \cdot 28 / (2 \cdot 17) =68627 \text{ кг/ч (N}_2\text{)}.$$

1.3. Объем азота вычислим по формуле:

$$V_{\text{N}_2} = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} \cdot V_m(\text{N}_2), \quad (4)$$

где  $V_m=22,4$  кмоль/м<sup>3</sup> – молярный объем.

$$V_{\text{N}_2} = \frac{68627}{28} \cdot 22,4 =54901,6 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

1.4. Объем технологического газа определим по формуле:

$$V_c = \frac{V(\text{N}_2)}{C(\text{N}_2)} \cdot 100, \quad (5)$$

где C(N<sub>2</sub>) – содержание азота, %об.

$$V_c = \frac{54901,6}{20} \cdot 100 =274508 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

2. Состав газового сырья приведен в табл.5.

3. Состав регенерированного раствора дан в табл.6.

Таблица 5 - Состав газового сырья абсорбера

Компонент	Содержание в сырье V <sub>ci</sub> ,% (об.)	Количество V <sub>ci</sub> , м <sup>3</sup> /ч
H <sub>2</sub>	60	164704,8
N <sub>2</sub>	20	54901,6
CO <sub>2</sub>	19	52156,52
Инерты	1	2745,08
Всего	100	274508

Таблица 6- Состав регенерированного водного раствора “Карсол”

Компонент	Молекулярная масса M, кмоль/кг	Содержание c <sub>i</sub> , масс. доли
H <sub>2</sub> O	18	0,79
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	138,2	0,2
CO <sub>2</sub>	44	0,01

Рассчитаем состав неочищенного газа.

Содержание компонентов, об. доли:

$$y'_{Ci} = \frac{V_{ci}}{\sum V_{ci}}, \quad (6)$$

где  $V_{ci}$  – объем i-го компонента неочищенного газа, м<sup>3</sup>/ч.

$$y'_{H_2} = \frac{164704,8}{274508} = 0,6;$$

$$y'_{N_2} = \frac{54901,6}{274508} = 0,2;$$

$$y'_{CO_2} = \frac{52156,52}{274508} = 0,19 ;$$

$$y'_{ин} = \frac{2745,08}{274508} = 0,01 .$$

Количество каждого компонента, кг/ч:

$$G_{Ci} = \frac{V_{ci} \cdot \rho_{ci}}{22,4} ;$$

$$G_{H_2} = \frac{164704,8 \cdot 2}{22,4} = 14705,79 \text{ кг/ч};$$

$$G_{N_2} = \frac{54901,6 \cdot 28}{22,4} = 68627 \text{ кг/ч};$$

$$G_{CO_2} = \frac{52156,52 \cdot 44}{22,4} = 102450,3 \text{ кг/ч};$$

$$G_{ин} = \frac{2745,08}{22,4} = 4901,93 \text{ кг/ч}.$$

Содержание компонентов, масс. доли:

$$y_{Ci} = \frac{G_{ci}}{\sum G_{ci}} ; \quad (7)$$

$$y_{H_2} = \frac{14705,79}{190685,02} = 0,077;$$

$$y_{N_2} = \frac{68627}{190685,02} = 0,36;$$

$$y_{CO_2} = \frac{102450,3}{190685,02} = 0,537;$$

$$y_{ин} = \frac{4901,93}{190685,02} = 0,026.$$

Определим количество CO<sub>2</sub>, содержащееся в конвертированном газе после очистки, кг/ч:

$$m'_{CO_2} = \frac{102450,3}{100} = 1024,5 \text{ кг/ч}.$$

Количество  $\text{CO}_2$ , поглощаемое раствором  $\text{K}_2\text{CO}_3$ :

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{102450,3 - 1024,5}{44} = 2305,1 \text{ кмоль};$$

Абсорбер орошается 20 %-ным водным раствором карбоната калия в количестве 1500 м<sup>3</sup>/ч.

Переведем тр-р в кг/ч:

$$m = V(\text{м}^3/\text{ч}) \cdot c_{\text{K}_2\text{CO}_3}(\text{кг}/\text{м}^3) = \text{кг}/\text{ч}, \quad (8)$$

где  $c_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 1174,25 \text{ кг}/\text{м}^3$  – плотность 20%-ного водного раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при температуре входа в аппарат  $t = 50^\circ\text{C}$ ;

$$m_{\text{тр-р}} = 1500 \cdot 1174,25 = 1761375 \text{ кг}/\text{ч};$$

$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{1761375 \cdot 20}{100} = 352275 \text{ кг}/\text{ч};$$

количество  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  необходимое по реакции;

$$m_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 2305,1 \cdot 138,2 = 318564,82 \text{ кг}/\text{ч};$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 2305,1 \cdot 18 = 41491,8 \text{ кг}/\text{ч};$$

$$A_p = 318564 + 41491,8 + 1024,5 = 361080,3 \text{ кг}/\text{ч}$$

$$\text{Непрореагировавший раствор: } 1761375 - 361080,3 = 1400294,7 \text{ кг}/\text{ч}$$

Рассчитаем состав регенерированного раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$ :

$$g_i = c_i \cdot A_p \quad (9)$$

$$g_{\text{H}_2\text{O}} = 0,79 \cdot 361080,3 = 285253,44 \text{ кг}/\text{ч},$$

$$g_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 0,2 \cdot 361080,3 = 72216,1 \text{ кг}/\text{ч},$$

$$g_{\text{CO}_2} = 0,01 \cdot 361080,3 = 3610,8 \text{ кг}/\text{ч}.$$

Азот, водород, могут в заметных количествах растворяться в воде содержащейся в водном растворе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Количество азота, водорода, растворившихся в единицу времени, м<sup>3</sup>/ч:

$$VN_2 = b_{N_2} \cdot VH_2O \cdot \frac{273}{t + 273}; \quad (10)$$

$$VH_2 = b_{H_2} \cdot VH_2O \cdot \frac{273}{t + 273}, \quad (11)$$

где  $b_{N_2}$ ,  $b_{H_2}$  – растворимость азота, водорода, в воде при температуре  $t$  нормальном давлении, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;

$$VH_2O = \frac{1761375 - 352275}{1000} = 1409,1 \text{ м}^3/\text{ч}$$
 – объемный расход воды в водном растворе  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (учитывая, что  $c_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг}/\text{м}^3$ );  $t = 50^\circ\text{C}$  – температура, при которой происходит растворение.

$$VN_2 = 0,0113 \cdot 1409,1 \cdot \frac{273}{50 + 273} = 13,46 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$VH_2 = 0,0161 \cdot 1409,1 \cdot \frac{273}{50 + 273} = 19,17 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

$$y_{\text{H}_2} = \frac{147041}{89240,73} = 0,16;$$

$$y_{\text{N}_2} = \frac{68610,2}{89240,73} = 0,774;$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{1024,5}{89240,73} = 0,011;$$

$$y_{\text{инерты}} = \frac{4901,93}{89240,73} = 0,055;$$

Расходы азота, водорода, в очищенном газе равны, м<sup>3</sup>/ч:

Вывод: В результате расчета материального баланса абсорбера был определен состав очищенного технологического газа от CO<sub>2</sub> на выходе из аппарата, количество регенерированного и насыщенного раствора K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

## 5. Безопасность жизнедеятельности

### 5.1 Охрана труда

Основная опасность промышленных объектов нефтепереработки представляет аварийная загазованность, пожары и взрывы. Многие из продуктов взрывопожароопасные или токсичные. Ежегодно в мире на нефтеперерабатывающих предприятиях происходит до 1,5 тысяч аварий, 4% которых уносят значительное количество человеческих жизней. Аварийность имеет тенденцию к росту. Совершенствование технологических процессов и оборудования является важным фактором повышения уровня безопасности производства. Характеристика производственных помещений по взрывоопасности. Операторная категория пожарной опасности Д. Класс по ПУЭ – не взрывоопасна. Насосная Категория А. Класс по ПУЭ – В –1а. Территория установки. Категория А. Класс по ПУЭ-В-1г.

Характеристика вредных веществ.

1. Окись углерода (СО). Бесцветный, ядовитый, огневзрывоопасный газ, без вкуса, с очень слабым запахом. Горит синеватым пламенем. ПДК-20мг/м<sup>3</sup>. Пределы взрывоопасности 13-75% об. Основные симптомы: потеря сознания, отдышка, удушье.

2. Сероводород – H<sub>2</sub>S. Бесцветный газ с запахом тухлых яиц. Общий характер действия на организм : сильный нервный яд, вызывающий смерть от остановки дыхания, на дыхательные пути действует раздражающе. ПДК – 10 мг/м<sup>3</sup>. Пределы взрывоопасности 4,3-45,5 % . Индивидуальные защитные средства – фильтрующий противогаз марки «В».

3. Жирный газ. Агрегатное состояние при нормальных условиях – газообразное. Плотность паров по воздуху – 1,98.

4. Бензины. Класс опасности 4. Общий характер действия на организм – как наркотик. Крекинг бензин токсичнее бензинов прямой гонки. При концентраций любого бензина 35000-40000 мг/л опасны для жизни даже при вдыхании 5-10 минут. ПДК-100 мг/м<sup>3</sup> . Придел взрываемости 0,87-8,75 %. При работе с бензином применяется противогаз марки «А».

Начальник установки производит ежедневно проверку рабочих мест оборудования, приборов, средств коллективной и индивидуальной безопасности, работоспособность сигнализаций и блокировок.

Охрана труда и техника безопасности – это комплекс методов, разработанных и направленных на охрану здоровья и безопасности сотрудников предприятий в процессе выполнения ими их рабочих обязанностей в рабочее время, а также при работе сотрудников с различным оборудованием. Охрана труда и техника безопасности регулируется рядом различных нормативно-правовых, законодательных актов, в том числе Трудовым Кодексом Республики Узбекистан, реализация данного направления обеспечивается согласованными совместными действиями органов власти Республики, субъектами органов власти Республики, органами местного самоуправления, работодателями, их объединениями, профсоюзами и другими уполномоченными лицами представительных органов по охране труда.

#### **Охрана окружающей среды.**

Социальное значение.

В середине нашего столетия резко обострилась проблемы связанные с химическим загрязнением биосфера, нередко приводящие к острым токсично-экологическим ситуациям. Основными источниками загрязнения атмосферы являются резервуары и сами нефтепродукты. Укрепление установок существенно сокращает выбросы вредных веществ в атмосферу.

Отходы и выбросы.

1. Отработанный раствор щелочи. Образуется постоянно. Отработанный раствор щелочи перерабатывается на установки СЩС. Количество 300 т/год.

2. Отработанные масла. Отработанные масла отводятся на установку регенераций масел. Сточные воды с охлаждающих насосов направляются на биологическую очистку УВК и ОСВ. Место сброса в промышленную канализацию после локальной очистки.

Мероприятия по охране окружающей среды.

Мероприятия по сокращению выбросов при режиме 1:

1. Усилить контроль за точным соблюдением технического режима согласно технологическому регламента.

2. Запретить работу оборудования на форсированном режиме.

3. Усилить контроль за работой технологического оборудования, запорной арматуры, приборов КИП и А.

4. Прекратить продувку, пропарку, чистку оборудования и ремонтные работы, связанные с повышенным выделением вредных веществ в атмосферу. Выбросы всего по цеху с мероприятиями 130,205 г/сек.

## **5.2 Требования по технике безопасности**

**Техника безопасности** – это комплекс мероприятий организационно-технического характера, которые направлены на создание безопасных условий труда на предприятии, позволяя снизить или исключить производственный травматизм. Для этого проверяют исправность действующего оборудования, защитных приспособлений к машинам, станкам, нагревательным установкам. Оптимизируют с целью безопасности условия работы, обеспечивая хорошую освещенность рабочих мест и производственных помещений, хорошую вентиляцию, своевременное удаление пыли и отходов производства, поддержание нормальной температуры в помещениях. Лицом, ответственным за выполнение условий безопасности труда на предприятии, проводится инструктаж по правилам техники безопасности на предприятии в целом и при работе с конкретным оборудованием, обучение персонала и проверка знаний о правилах безопасности. Также охрана труда на предприятии включает в себя обеспечение персонала инструкциями по технике безопасности, оснащение рабочих мест плакатами и наглядными пособиями по работе с оборудованием и изображениями, визуализирующими наиболее опасные места на производстве и действия, предотвращающие производственный травматизм.

### ***Требования по технике безопасности к сотрудникам предприятия***

Чтобы снизить производственный травматизм, сотрудники также обязаны придерживаться определенных требований и правил поведения на рабочем месте, которые предусматривает техника безопасности:

- надевать спецодежду, которая должна быть в полном порядке, а также рабочую обувь;

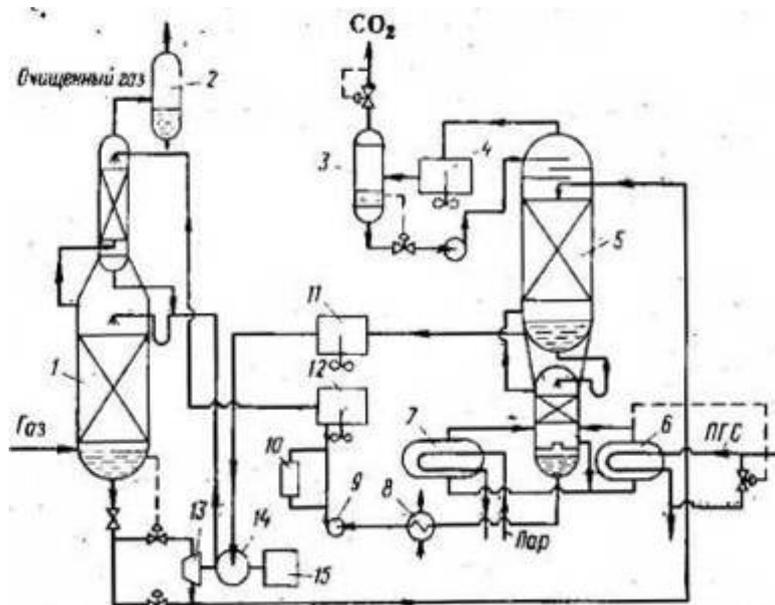
- перед началом работы подготовить рабочее место, освободить его для работы, проверить освещенность и исправность оборудования;

- убедиться, что пол на рабочем месте в исправности, не скользит, и нет на полу посторонних предметов, об которые можно споткнуться;

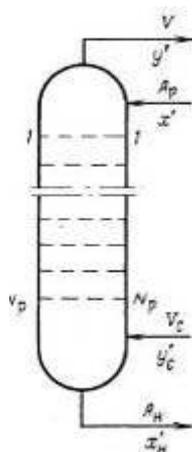
- во время работы с конкретным видом оборудования пользоваться защитными приспособлениями – перчатками, очками, сетками и другими.

## 5. Графическая часть

### 1. Технологическая схема очистки газа горячим раствором поташа, содержащим ДЭА



### 2. Схема материальных потоков



## Выводы

В ходе курсовой работы проведен анализ литературных источников, рассмотрены физико-химические основы процесса абсорбции CO<sub>2</sub>, выбрана технологическая схема.

Выполнен расчет материального баланса. Рассчитан состав газа на выходе из аппарата, его масса и объем, найдена температура газа на выходе из абсорбера.

В ходе работы был выполнен чертёж технологической схемы очистки газа горячим раствором поташа, содержащим ДЭА и схема материальных потоков

## Рекомендуемая литература

1. Уильям Л. Леффлер. Переработка нефти. М.: Олимп-бизнес, 1999., 224 с.
2. Доналд Л. Бардин, Леффлер Уильям Л. Нефтехимия. Москва. Издательство «Олимп Бизнес». 2005 г., 469 с.
3. Бекиров Т.М. Первичная переработка природных газов. М.: Химия, 1997., 256с.
4. Смирнов А.Г. Установки первичной переработки нефти. М.: Химия, 1997.
5. Сулимов А.Д. Каталитический риформинг бензинов. М.: Химия, 1996.
6. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа (теоретические основы переработки нефти и газа). ч.1. - М.:Химия, 1999., 360 с.
7. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа (крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов). ч.2. М.: Химия, 1990., 327 с.
8. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа (очистка нефтяного сырья, производство товарных продуктов). ч.3. - М.: Химия, 1991., 424 с.
9. Гриценко А.И. Островская Т.Д., Юшкин В.В. Углеводородные конденсаты месторождений природного газа. - М.: Недра, 1993.
10. Бельбердина И.Т. Физические методы переработки и использование газа. - М.: Недра, 1993.
11. Смидович Е.В., Лукашевич И.П. Лабораторный практикум по технологии переработки нефти и газа. - М.: Химия, 1998.
12. Сарданашвили А.Г., Львова А.И. Примеры и задачи по переработки нефти и газа. - М.: Химия, 1990.
13. А.И.Скобло, Ю.К.Молоканов, А.И.Владимиров, В.А.Щелкунов. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: Учебник для вузов. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2000. - 677 с.



