

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»
Технологический факультет
Кафедра «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов»

РЕЦЕНЗЕНТ

Зав. отд. ТОГиПС ДМТП АО «ИНХП»,
канд. техн. наук

_____ А.В. Подшивалин
« 27 » _____ 05 _____ 2020 г.

К ЗАЩИТЕ ДОПУЩЕНА

Зав. каф. ГМХТП проф.,
д-р техн. наук

_____ Э.Г. Теляшев
« 28 » _____ 05 _____ 2020 г.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА МЕТОДОМ
ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ
МАКСИМАЛЬНОГО ВЫХОДА ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Выпускная квалификационная работа
(магистерская диссертация)

по направлению подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы
в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии,
магистерская программа «Газохимия»

| | | |
|--------------------------------------|------------|---------------|
| Студент гр. МТК32-18-01 | 26.05.2020 | О.В. Смирнов |
| Руководитель проф., д-р хим. наук | 26.05.2020 | В.Р. Ахметова |
| Нормоконтролер | 27.05.2020 | С.Р. Хафизова |

Уфа 2020

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы (ВКР)
(магистерской диссертации)

Студент Смирнов Олег Владимирович

группа МТК32-18-01

Тема магистерской диссертации (МД) Исследование процесса получения водорода методом паровой конверсии метана для достижения максимального выхода диоксида углерода

Дата утверждения темы МД на заседании кафедры ГМХТП « 26 » 10 2018 г.,
протокол № 3

Срок представления МД к защите « 26 » 05 2020 г.

Исходные данные к выполнению МД:

- 1) результаты анализа научно-технической и патентной информации по теме МД;
- 2) анализ результатов, полученных студентом при выполнении индивидуального учебного

плана и научных исследований по теме МД и прохождении практик

Объем текстовой части МД: 69 листов (страниц) формата А4.

Перечень основных структурных элементов текстовой части МД:

1. Содержание (1 с.). 2. Введение (цель МД, актуальность) (2 с.). 3. Состояние вопроса по теме МД (обоснование выбора темы исследования, научная новизна, обзор публикаций нормативных и (или) законодательных актов и т.п.) (23 с.) 4. Обоснование выбора методов проведения исследований, изложение результатов исследований, анализ полученных результатов исследований (24 с.) 5. Выводы (1 с.). 6. Список использованных источников (73 наименов.). 7. Приложения: перечень иллюстрационно-графического материала; схемы способов извлечения диоксида углерода из смеси газов; схема имитационной модели установки получения водорода.

Объем и перечень иллюстрационно-графического материала презентация в формате Microsoft PowerPoint, 5 таблиц, 21 рисунок

Научные консультанты по разделам МД (с указанием относящихся к ним разделов)

Ахметова Внира Рахимовна – проф., д-р хим. наук (все разделы ВКР)

Задание выдал:

Задание получил:

Руководитель ВКР

Студент

_____ В.Р. Ахметова
(подпись)

_____ О.В. Смирнов
(подпись)

27.10.2018

27.10.2018

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| Введение..... | 4 |
| 1 Литературный обзор..... | 6 |
| 1.1 Общие сведения о диоксиде углерода..... | 6 |
| 1.2 Процесс получения водорода паровой конверсией метана..... | 8 |
| 1.3 Технологические способы извлечения диоксида углерода из смеси газов | 19 |
| 1.4 Перспективы хранения и применения диоксида углерода..... | 26 |
| 2 Объект исследования и методология..... | 29 |
| 3 Исследовательская часть..... | 32 |
| 3.1 Имитационная модель установки и ее описание..... | 32 |
| 3.2 Проведение исследования для достижения максимальной концентрации диоксида углерода в отдувочном газе..... | 33 |
| 3.3 Результаты и обсуждение..... | 41 |
| 3.4 Оценка адекватности построенной модели..... | 46 |
| 3.5 Анализ способов извлечения диоксида углерода из смеси газов с целью выбора наиболее эффективного метода улавливания диоксида углерода из отдувочного газа..... | 47 |
| Заключение..... | 53 |
| Список использованных источников..... | 54 |
| Приложение А (обязательное) Перечень иллюстрационно-графического материала..... | 61 |
| Приложение Б (обязательное) Схемы способов извлечения диоксида углерода из смеси газов..... | 64 |
| Приложение В (обязательное) Схема имитационной модели установки получения водорода..... | 69 |

ВВЕДЕНИЕ

На установке получения водорода (УПВ) паровой конверсией метана УПВ-20 филиала ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-УНПЗ» помимо водородосодержащего газа (ВСГ) производят так называемый отдувочный или «хвостовой» газ, в состав которого входит диоксид углерода CO_2 , имеющий широкое применение. Он используется в химической промышленности для получения соды и моющих средств, пищевой промышленности как консервант и разрыхлитель, медицине (в криохирургии), средствах пожаротушения и др [1–7].

Углекислый газ уже невозможно подвергнуть сжиганию [1–8], следовательно, отправлять его в топливную сеть завода нецелесообразно, а выброс диоксида углерода через факельную линию приводит к увеличению парникового эффекта [9–13]. В связи с этим целесообразным с точки зрения ресурсосбережения и экологии является извлечение CO_2 из отдувочного газа.

Извлечение максимального количества углекислого газа, которое можно получить на УПВ, не нарушая технологического режима по получению ВСГ как целевого продукта, способствует решению следующих задач:

- сокращение нецелесообразного расхода части тепла на нагрев отдувочного газа перед отправкой в нагревательные печи (как топливо);
- снижение нецелесообразного расхода части воздуха на сжигание отдувочного газа в горелках печи [14];
- получение выручки от продажи извлеченного углекислого газа сторонним организациям и предприятиям.

Таким образом, проблема извлечения диоксида углерода из «хвостового» газа является актуальной с ресурсосберегательной, экологической и экономической точек зрения.

Целью настоящей выпускной квалификационной работы является установление параметров процесса получения водорода паровой конверсией метана, при которых содержание диоксида углерода в отдувочном газе будет

максимальным. В рамках исследования решается также задача по установлению наиболее эффективного способа извлечения CO_2 из «хвостового» газа.

1 Литературный обзор

1.1 Общие сведения о диоксиде углерода

1.1.1 Физические свойства.

Диоксид углерода или углекислый газ (другие названия – двуокись углерода, углекислота, оксид углерода (IV), угольный ангидрид) – бесцветный газ (при нормальных условиях), почти без запаха (в больших концентрациях газ имеет кисловатый «содовый» запах). Химическая формула углекислого газа CO_2 .

Плотность углекислоты составляет $1,98 \text{ кг/м}^3$ (условия нормальные). Диоксид углерода не может находиться в жидком состоянии при давлении, равном 1 атм. Углекислый газ переходит в жидкость при повышенном давлении (от 6 МПа).

Молекула углекислого газа линейная, расстояние от центра атома углерода (расположен в центре молекулы) до центров двух атомов кислорода равно 116,3 пм.

Диоксид углерода в электрическом разряде светится светло-зелёным цветом.

Диоксид углерода растворяется в воде при комнатной температуре в соотношении 0,738:1 (об.) [1– 8, 15–18].

1.1.2 Получение.

Горение органических веществ, их гниение способствуют образованию диоксида углерода. Оксид углерода (IV) выделяется и при дыхании живых существ, в том числе и человека.

В промышленности углекислота выделяется из дымовых газов, а также производится в качестве побочного продукта химических процессов.

Углекислый газ получают и на установках разделения воздуха.

Малые количества CO_2 в лабораторных масштабах синтезируют с помощью карбонатов или гидрокарбонатов (известняк, пищевая сода) и кислот (соляная кислота) с использованием аппарата Киппа:



Для синтеза углекислого газа применяют экзотермическую реакцию горения углерода в кислороде [1–7]:

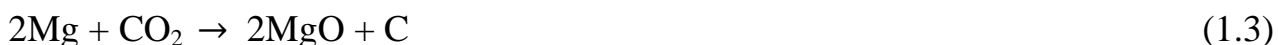


1.1.3 Химические свойства.

Углекислый газ по химическим свойствам относится к кислотным оксидам.

Оксид углерода (IV) не вступает в реакцию с кислородом.

Взаимодействует с активным металлом с образованием оксида металла:



Реагирует с оксидом активного металла с получением соли:



Диоксид углерода, растворяясь в воде, образует смесь угольной кислоты и самого углекислого газа, находящуюся в равновесии, при этом равновесие сдвигается в сторону исходных веществ – воды и оксида углерода (IV) [1–7]:



Реагирует с основаниями с образованием карбонатов и гидрокарбонатов:



1.1.4 Физиологическое воздействие.

Диоксид углерода является нетоксичным газом, но по воздействию на живые организмы считается удушающим газом. По ГОСТ 8050-85 углекислота относится к четвертому классу опасности.

Незначительные повышения концентрации (до 2-4 % об.) в помещениях приводят к появлению у людей слабости и сонливости. Опасными для здоровья считаются концентрации в диапазоне (7-10) % об., при которых возникают головная боль, головокружение, расстройство слуха или/и потеря сознания, развивающиеся в течение различного промежутка времени в зависимости от содержания CO_2 в помещении (минимальная концентрация – в пределах 10 минут, максимальная – в течение часа).

С поглощением воздуха с концентрациями газа более 10 % об. наступает смерть, причиной которой является удушье, вызванное гипоксией.

Поглощение воздуха с повышенной концентрацией диоксида углерода не приводит к долговременным расстройствам здоровья. После вывода пострадавшего из помещения с большим содержанием диоксида углерода быстро восстанавливаются самочувствие и здоровье в полном объеме [5, 6, 19–21].

1.2 Процесс получения водорода паровой конверсией метана

1.2.1 Общие сведения.

Производство водорода, которое раньше считалось высокотехнологичным специализированным процессом, стало неотъемлемой частью большинства нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) [22]. Увеличение потребления водорода обусловлено необходимостью повышения его расхода в современных гидрогенизационных процессах, которые должны быть в полной мере обеспечены водородом [23].

Конверсия метана водяным паром в настоящий момент является преобладающей технологией производства водорода, так как она является наиболее доступным и дешевым способом получения H_2 [24].

В настоящем процессе в качестве основного потока-реагента могут применяться природный газ, сухой газ, жирный газ (последние два газа с установок вторичной переработки нефти), бензиновая фракция (с установки первичной переработки нефти) или отходящий газ короткоциклового адсорбции. Также сырьем могут служить пропан-бутановая фракция, гексановая фракция или топливный газ из заводской сети [25].

Паровая конверсия метана (или сокращенно ПКМ) является теплопоглощающим процессом с получением синтез-газа, обогащенного водородом.

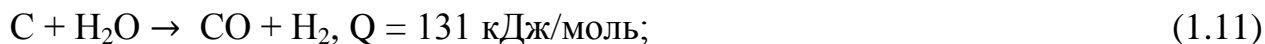
ПКМ – основной крупнотоннажный процесс получения синтез-газа из метана в настоящее время [26].

1.2.2 Химизм процесса.

Превращение метана и водяного пара в продукты требует большого количества энергии. Этот процесс включает в себя паровую конверсию метана и

конверсию монооксида углерода [27].

Некоторые реакции процесса представлены ниже:



Обычно превращение CH_4 в синтез-газ проходит по реакции риформинга в соответствии с уравнением 1.8.

Конверсия CO или реакция газового сдвига воды является слабой экзотермической реакцией и выражается уравнением 1.9 как обратимая реакция. Кроме того, она увеличивает концентрацию водорода с восстановлением полученного оксида углерода.

Пар применяют в избытке с отношением H_2O к CH_4 , равным (2,5:3,0), для уменьшения углеобразования. Реакции 1.8 и 1.9 ограничиваются равновесиями. Это говорит о невозможности достижения стопроцентной конверсии метана и монооксида углерода в каждом реакторе при атмосферном давлении. Но при выводе CO_2 из газовой фазы ограничение равновесием снимается в момент образования газа и конверсия метана осуществляется полностью.

В типичном случае реакция 1.8 протекает при температурах около 870°C в реакционных трубах печи риформинга, заполненной никелевым катализатором. Вследствие высокой температуры углеводороды участвуют также в реакции крекинга (уравнение 1.10) и последующей реакции углерода с водяным паром (уравнение 1.11). Последующую конверсию оксида углерода (II) осуществляют при условии, что температура не превышает $200\text{-}250^\circ\text{C}$ [28].

В то же время вместе с превращением, описанным реакцией 1.8, происходит на катализаторе отложение кокса, полученного диспропорционированием CO (реакция 1.12). Если сырьем процесса является природный газ, то реакция риформинга является преобладающей и отлагающийся углерод успевает

прореагировать с паром. Углерод может образоваться и тогда, когда теплота подводится с большей скоростью, чем его необходимо для реакции риформинга, что ведет к образованию зон перегрева [29].

1.2.3 Термодинамика процесса.

Для вышеуказанных реакций ПКМ в пункте 1.2.2 приведены значения поглощенной или выделенной теплот при стандартных условиях [30]. В таблице 1.1 приведены значения энтальпии и энергии Гиббса всех веществ, участвующих в процессе ПКМ.

Таблица 1.1 – Стандартные значения энтальпии и энергии Гиббса веществ процесса получения водорода

| Вещество | ΔH^0_{298} , кДж/моль | ΔG^0_{298} , кДж/моль |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Метан | -74,5 | -50,5 |
| Монооксид углерода | -110,5 | -137,2 |
| Диоксид углерода | -393,5 | -394,4 |
| Водород | 0 | 0 |
| Вода | -241,8 | -228,6 |
| Углерод | 0 | 0 |

Как показано в уравнении 1.8, реакция приводит к расширению объема газа и является сильно эндотермической. По этой причине реакция термодинамически благоприятна при низком давлении и высоких температурах. Изменения энтальпии и свободной энергии во время реакции могут быть рассчитаны вместе с соответствующими константами равновесия. Термодинамические данные, представленные в таблице 1.1, дают необходимую информацию для определения условий эксплуатации и осуществимости процесса. Реакция требует определенных температур для достижения достаточной активности.

Разложение метана, которое приводит к осаждению кокса, происходит при температуре примерно 500 °С. Но для реакций 1.8 и 1.11 необходима температура свыше 700 °С для смещения равновесия вправо.

Полная конверсия метана может быть достигнута при температуре около 700 °С, если давление 0,1 МПа и соотношение водяного пара и углерода выше 2,5. Для достижения полной конверсии метана при давлении 2 МПа потребуется температура выше, чем 900 °С [31].

1.2.4 Катализаторы процесса.

Чтобы провести реакцию взаимодействия метана и водяного пара, требуется непрерывно подводить тепло в реакционное пространство. Поэтому катализаторы ПКМ должны быть высокотеплопроводными. Такому свойству соответствуют катализаторы, имеющие носитель, изготовленный из металла. Оксид магния – один из самых распространенных носителей катализатора процесса ПКМ. Преимущества: большая термостабильность, уменьшает отложение углерода благодаря основным свойствам, способствует достижению дисперсности кристаллитов никеля в виду подобия MgO со структурой молекулы оксида никеля [32].

Основными компонентами катализаторов ПКМ являются металлы восьмой группы Периодической системы Менделеева. Самые активные – рутений и родий. Далее представлен ряд активности катализаторов рассматриваемого процесса (снижение активности слева направо): родий ~ рутений – никель – иридий – палладий ~ платина – кобальт – железо.

Самым оптимальным катализатором является никелевый, так как благородные металлы являются очень дорогими в стоимостном отношении, а железо и кобальт подвергаются окислению и дезактивации в процессе ПКМ. Никель наносится на носитель с целью увеличения активности поверхности катализатора. Чтобы повысить массоперенос, катализатор изготавливают в форме колец, таблеток, цилиндров.

Катализаторы на основе никеля, носителем у которых является оксид алюминия, имеют оптимальную форму, обычно в виде многоканальных колес, для лучшего тепло- и массообмена и минимизации падения давления в промышленных условиях эксплуатации.

Было установлено, что следовое количество промоторов заметно подавляет образование кокса во время парового риформинга. Наличие промоторов может

изменять размер ансамбля никеля на поверхности и препятствовать отложению кокса.

Благородные металлы, а именно родий, платина и палладий, способствуют активности и стабильности процесса риформинга. Углерод не растворяется в благородных металлах, что приводит к гораздо меньшему коксованию в этих системах. Рутений и родий показывают высокую активность в процессе риформинга и демонстрируют низкие скорости образования углерода. Типичный носитель Al_2O_3 проявляет в данном случае кислотные свойства и способствует крекингу углеводородов и полимеризации [33].

Катализаторы на основе никеля дезактивируются из-за образования кокса и спекания активной металлической фазы никеля.

Под действием каталитических ядов (сероводород и органические соединения серы, соединения мышьяка, галогенов, фосфора, свинца и меди) катализаторы полностью или частично теряют активность в ходе своей «работы». В некоторых случаях, если не полностью, то частично возможно восстановить его активность после того, как прекратилось действие каталитического яда. Некоторые вещества необратимо отравляют катализатор.

После дезактивации катализатора серой происходит нарушение кинетического равновесия реакций 1.8 и 1.11. Данное явление способствует закоксовыванию и снижению механической прочности катализатора.

Хлор – сильный яд для катализаторов всех процессов, участвующих в получении водорода. Ионы хлора могут попасть на катализатор, находясь в водяном паре. Эта проблема возникает в результате некачественного обессоливания химической воды, предназначенной для получения пара, а также недостаточной сепарации пара в котле-утилизаторе.

Причиной потери активности катализатора является и долговременное воздействие пара, из-за чего никель подвергается окислению. Соотношение между водяным паром и продуктами реакции целевой стадии получения водорода такое, что восстановление никеля преобладает над его окислением, и поэтому большая часть никеля имеет восстановленное состояние [34].

1.2.5 Стадии процесса получения водорода.

Получение водорода паровой конверсией углеводородных газов имеет следующие этапы (стадии):

- гидрогенизация сырья и поглощение сероводорода;
- паровая углеводородная конверсия и конверсия оксида углерода (II);
- короткоцикловая адсорбция.

1.2.5.1 Подготовка сырья к конверсии.

В качестве сырья используется природный газ. Подготовка сырья нужна для удаления из него сероорганических соединений и сероводорода.

Гидрирование сероорганических соединений, содержащихся в сырье, протекает по следующим реакциям:



Принимается двухстадийная схема извлечения сернистых соединений из углеводородного сырья: гидрирование органической серы и последующее поглощение сероводорода [14, 35–38].

Поглощение сероводорода, содержащегося в сырье и образовавшегося в результате гидрирования, идет согласно реакции:



1.2.5.2 Паровая углеводородная конверсия.

Данная стадия, которая является главной, осуществляется в риформинговой печи, где тепло передается через стенки труб, в которых размещен никелевый катализатор, способствующий проведению следующих реакций:



Давление основной стадии процесса получения H_2 составляет (1,8-2,6) МПа. Высокое давление (близкое к 2,6 МПа) позволяет уменьшить энергозатраты, тогда как давление чуть больше 1,8 МПа дает практически стопроцентную степень превращения углеводородов.

Температура процесса зависит от качества изготовления реакционных труб и давления и равна:

- на входе очищенного сырья в реакционное пространство предпочтительно выдерживать в пределах (450-500) °С;

- на выходе конвертированного газа – (700-860) °С [14, 35–37, 39, 40].

1.2.5.3 Конверсия окиси углерода.

Окись углерода, образующаяся в процессе паровой каталитической конверсии, взаимодействует с водяным паром на катализаторе и образует CO₂ по следующей реакции:



Реакция конверсии экзотермическая, поэтому для возможности регулирования температуры процесс превращения CO в CO₂ идет в две ступени: высокотемпературная и низкотемпературная ступени конверсии.

Высокотемпературная конверсия CO (300-445 °С) идет на железохромовом катализаторе, а низкотемпературная (180-265 °С) – на меднохромцинкоалюминиевом катализаторе.

Необходимость проведения этого процесса в две стадии при разных температурах определяется тем, что при высокой температуре достигается более высокая скорость реакции, а при низкой – увеличивается глубина превращения окиси углерода.

Конверсия оксида углерода (II) дает дополнительное количество водорода, равнозначное объему CO, потраченного на реакцию [14, 35–37, 41].

1.2.5.4 Очистка водородосодержащего газа (ВСГ) методом короткоциклового адсорбции (КЦА).

КЦА основана на физическом явлении адсорбции, то есть поглощение поверхностным слоем адсорбента примесей, содержащихся в водородосодержащем газе, с дальнейшей десорбцией и выводом их из установки, осуществляемым противоточной продувкой чистым водородом.

Перед блоком КЦА предусмотрен блок подготовки ВСГ, где предусматривается охлаждение газа и удаление конденсата водяного пара.

Процесс КЦА осуществляется в два основных этапа:

- адсорбция при рабочем давлении: газ проходит через слой адсорбента, где примеси задерживаются, а чистый водород проходит далее в коллектор;

- десорбция, проходящая в две фазы:

а) понижение давления;

б) продувка адсорбента.

При понижении давления сорбционные силы ослабевают, и адсорбент начинает освобождаться от адсорбированных загрязнений, но определенное количество загрязнений еще остается на адсорбенте.

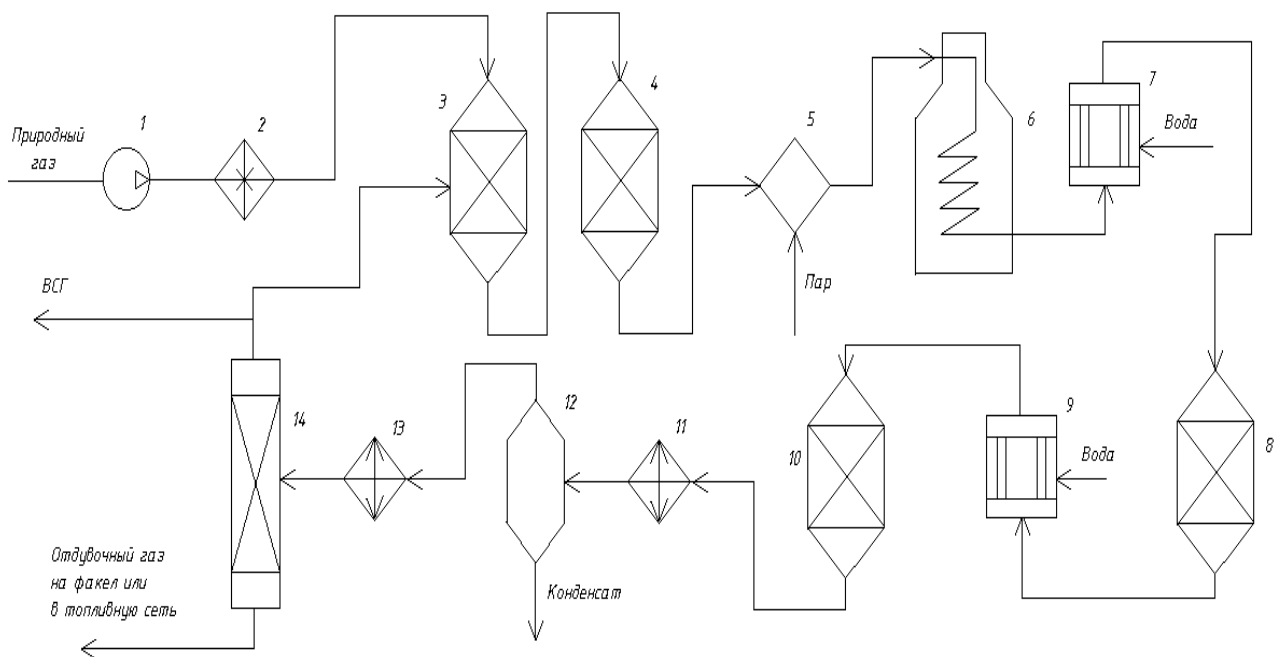
Для того чтобы удалить оставшиеся на адсорбенте загрязнения, необходимо продуть адсорбент небольшим количеством чистого водорода.

Адсорбенты, применяемые в процессе, представляют собой гранулы или экструдаты с большими активными поверхностями адсорбции.

В данном процессе применяются четыре слоя разных адсорбентов (активированный уголь, цеолиты и два слоя аморфного оксида кремния), чтобы связывать различные компоненты ВСГ [14, 35–37, 42].

1.2.6 Принципиальная схема установки УПВ-20 и ее описание.

Принципиальная технологическая схема установки УПВ-20 показана на рисунке 1.1.



1 – компрессор; 2 – нагреватель; 3 – гидрогенизационный реактор; 4 – реактор поглощения сероводорода; 5 – смеситель; 6 – печь парового риформинга; 7, 9 – котел-утилизатор; 11, 13 – аппарат воздушного охлаждения (АВО); 8 – реактор высокотемпературной конверсии CO; 10 – реактор низкотемпературной конверсии CO; 12 – сепаратор; 14 – адсорбер

Рисунок 1.1 - Принципиальная технологическая схема установки получения водорода УПВ-20

Сырье – природный газ с температурой (5-60) °С и давлением (20-60) кПа поступает на всас компрессора 1, который сжимает газ до (1,8-3,1) МПа (температура при этом возрастает до (50-165) °С). Затем газ направляется в нагреватель 2.

После нагрева до 240 °С газ направляется в реактор 3, где на алюмокобальтннкелевом катализаторе ГПВ при (240-300) °С происходит гидрогенизация олефинов, меркаптанов, сульфидов, дисульфидов. Для осуществления реакции подается водородосодержащий газ (ВСГ). Полученные продукты реакции поступают в реактор 4, где происходит очистка продуктовой

смеси от сероводорода с помощью оксида цинка. Температура поддерживается не выше 400 °С.

Очищенный газ образует с перегретым водяным паром реакционную смесь в смесителе 5 в соотношении от 1:2,5 до 1:4.

Полученная смесь нагревается до 510 °С в подогревателе, помещенном в зону конвекции риформинговой печи 6, и распределяется по всему объему 144 реакционных труб, расположенных в зоне радиации.

Из печи продуктовый газ, содержащий водород, оксиды углерода и непревращенные метан и пар, с температурой (700-860) °С поступает в котле-утилизатор 7, где охлаждается до (300-445) °С. Для охлаждения в межтрубное пространство подается вода с образованием водяного пара. Затем газ поступает в реактор 8, где на железохромовом катализаторе СТК-СМФ происходит высокотемпературный процесс конверсии окиси углерода (температура реакции (300-445) °С).

Конвертированный газ, выходящий из реактора 8 с содержанием СО до значений (2-4) % об. и температурой (320-445) °С, охлаждается в котле-утилизаторе 9 до (180-265) °С и поступает в реактор 10 на низкотемпературную конверсию окиси углерода (реакция на меднохромцинкоалюминиевом катализаторе НТК-АКН).

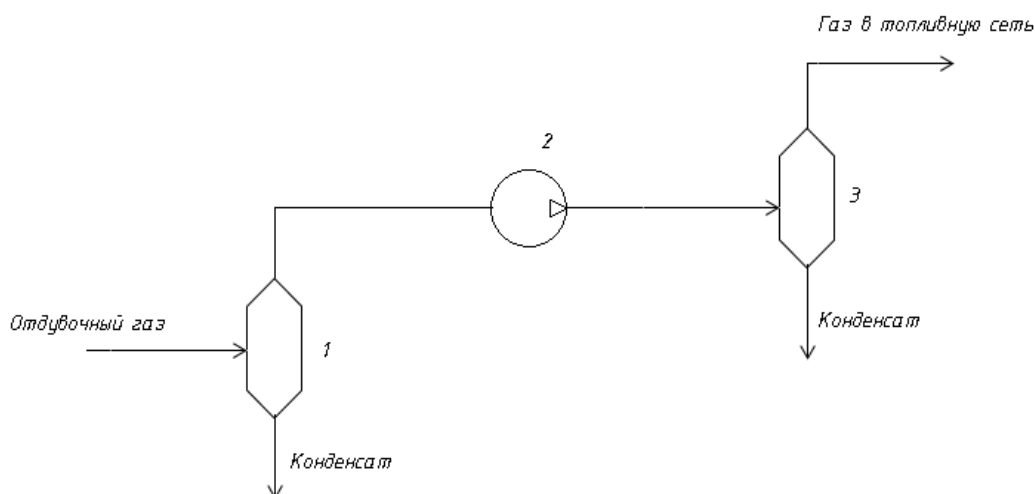
Газ, выходящий из реактора 10 при (180-265) °С с содержанием СО до 0,4 % об., охлаждается в АВО 11 до 85 °С и поступает в сепаратор 12, где происходит отделение воды (конденсата).

Из сепаратора ВСГ подается на дальнейшее охлаждение в АВО 13, откуда ВСГ выходит с температурой (35-40) °С. Далее газ направляется в адсорбер 14, в котором осуществляется короткоцикловая адсорбция. Процесс КЦА описан в подпункте 1.2.5.4.

Таким образом, блок КЦА имеют два выходящих потока:

- водородосодержащий газ с содержанием водорода 99,7 % об.;
- отдувочный газ.

Схема перевода отдувочного газа через компрессор представлена на рисунке 1.2.



1, 3 – сепараторы; 2 – компрессор

Рисунок 1.2 - Схема перевода отдувочного газа через компрессор

Отходящий газ после режима десорбции поступает в сепаратор (буферную емкость), предназначенный для удаления влаги. После буферной емкости отдувочный газ с температурой не выше 52 °С поступает на всас центробежного четырехступенчатого компрессора. На всасывающем трубопроводе смонтирован фильтр (на схеме не показан), который улавливает механические частицы.

В комплект компрессора входит четыре кожухотрубчатых холодильника отходящего газа (два промежуточных и два концевых) и система масляной смазки (на рисунке не показаны). Охлаждение компримируемого газа между ступенями и на нагнетании происходит в вышеуказанных холодильниках. Его необходимо проводить, чтобы отвести тепло, выделяющееся при сжатии газа [43–47]. Скомпримированный газ с давлением до 1,5 МПа и с температурой 48 °С подается в топливную сеть завода через сепаратор (для удаления конденсата) [37].

1.3 Технологические способы извлечения диоксида углерода из смеси газов

Процессы улавливания диоксида углерода из очищаемых газовых смесей:

- физическая абсорбция полярными растворителями – водой, метанолом;
- химическая абсорбция соединениями щелочного характера – этаноламинами, растворами карбонатов калия, натрия, оксидом кальция;
- адсорбция цеолитами;
- каталитическое гидрирование;
- применение мембран;
- применение ферментов;
- электрохимическое извлечение CO_2 .

1.3.1 Физическая абсорбция.

1.3.1.1 Абсорбция водой.

Абсорбция диоксида углерода водой имеет в промышленности важное значение для очистки некоторых газов высокого давления (например, для синтеза аммиака). Преимуществами воды перед другими абсорбентами являются доступность и низкая цена. Использование любого другого абсорбента связано с необходимостью создания герметичной системы и рекуперации, так как в процессе очистки абсорбент может подвергнуться утечке, и тем самым десорбируемые газы нанесут вред окружающей среде. Вероятность улетучивания газа в атмосферу при использовании воды в качестве абсорбента минимальная. Для увеличения растворимости углекислого газа в воде процесс проводят при давлении, равном (1,5-2,5) МПа.

Схема установки водоабсорбционной очистки газа от оксида углерода (IV) показана на рисунке Б.1.

Очищаемый газ поступает в абсорбер, где промывается водой при температуре (30-40) °С. Заполненный абсорбент направляется в десорбер, проходя через рекуперационную турбину, использующую часть энергии через уменьшение давления воды и дальнейшее расширение поглощенного газа. В

десорбере за счет пониженного давления из воды выделяется диоксид углерода. Регенерированный абсорбент насосом обратно прокачивается в абсорбер.

Достоинством процесса водной абсорбции является простота конструкции установки.

Недостатки:

- соотношение поглощенного диоксида углерода и воды составляет 8:100 (масс.), что является очень низким показателем;
- недостаточная чистота выделяемого углекислого газа – 85 % масс. (остальные 15 % масс. – сероводород, монооксид углерода, азот и другие газы) [27, 48–51].

1.3.1.2 Абсорбция метанолом.

Метанол является хорошим поглотителем углекислого газа. Низкая температура и увеличение давления в системе способствуют резкому повышению поглотительной способности метанола.

Стадии метанольной абсорбции:

- охлаждение газа до минус 35 °С холодным 60 %-ым водным раствором метанола;
- сама абсорбция (температура минус 35 – минус 60 °С, давление 2 МПа);
- десорбция (снижение давления до (25-800) кПа).

Полная регенерация метанола достигается его кипячением.

В результате низкотемпературной очистки метанолом газа с содержанием диоксида углерода 24,4 % масс. образуется газ с концентрацией CO_2 , равной 2 % масс.

Достоинство процесса – растворимость CO_2 в метаноле значительно выше, чем в воде (от 75 до 600 $\text{см}^3/\text{ч}$ в зависимости от давления).

Недостаток – громоздкость оборудования.

Помимо метанола можно использовать и другие органические растворители для низкотемпературной абсорбции, например, пропиленкарбонат или N-метилпирролидон, которые в настоящий момент являются перспективными [27, 52].

1.3.2 Хемосорбционные методы.

1.3.2.1 Очистка газов водным раствором моноэтаноламина.

Для очистки газов, в том числе и от углекислоты, перед отправкой на различные процессы в основном применяют в качестве хемосорбентов этаноламины. Среди них наибольшая степень поглощения углекислого газа установлена у моноэтаноламина (МЭА). Хемосорбция МЭА углекислоты описана следующей реакцией:



Концентрация МЭА в растворе, применяемом в хемосорбции CO_2 , составляет (15-20) % масс. Параметры хемосорбции: температура (40-45) °С, давление от 1,5 до 3 МПа. Карбонаты и бикарбонаты, полученные в абсорбере, подвергаются в десорбере разложению, в ходе которого выделяется углекислый газ (температура десорбции 120 °С).

Схема установки моноэтаноламиновой очистки газа приведена на рисунке Б.2.

Газ с определенной установки направляется в абсорбер 2, где происходит поглощение нежелательных компонентов (в частности CO_2) регенерированным водным раствором МЭА. Очищенный газ выходит с верха абсорбера и поступает в сепаратор 1, где отделяется от капель абсорбента.

Насыщенный абсорбент направляется в емкость 3 (для отделения углеводородных газов), проходит через теплообменник 6 и поступает в десорбер 7. С верха десорбера поток, состоящий из углекислоты, паров воды и капель МЭА, направляется в конденсатор-холодильник 9, где пары охлаждаются, конденсируются, затем поступает в сепаратор 10. С низа сепаратора вода и частицы раствора МЭА прокачиваются насосом 11 в верхнюю часть десорбера на орошение колонны. С верха сепаратора выходит концентрированный углекислый газ.

Регенерированный абсорбент охлаждается насыщенным абсорбентом в теплообменнике 6, затем в холодильнике 5, проходит емкость 4 и подается в верхнюю часть абсорбера.

Кипятильник 8 вырабатывает тепло для его подвода в десорбер.

Недостатки:

- огромный теплорасход на регенерацию раствора МЭА;
- образование смолистых соединений в абсорбере и десорбере в результате побочных реакций с участием моноэтаноламина [27, 53, 54].

1.3.2.2 Очистка растворами карбонатов.

В настоящем случае для улавливания CO_2 используют водные растворы карбонатов натрия или калия, в основном 25%-ый раствор поташа. В качестве активирующих добавок применяют оксиды поливалентных металлов, обычно мышьяка. Параметры процесса хемосорбции – температура (110-150) °С, давление (1-2) МПа [27, 55].

Принципиальная технологическая схема регенерации насыщенного раствора поташа изображена на рисунке Б.3.

Десорбированный газ потоками А и В выводится из регенератора-десорбера 1 в воздушный холодильник 2, где потоки охлаждаются до температуры ниже 57 °С. «Чистый» поток, содержащий 85 % масс. всего углекислого газа, направляется в сепаратор 3, в котором CO_2 отделяется от влаги. После этого «чистый» поток, проходя через электродвижку 6, поступает к потребителю. Чистота CO_2 – более 99,8 % об.

После прохождения сепаратора 4 «грязная» фракция отправляется на производство жидкого углекислого газа [53, 56].

Улавливание CO_2 из газовых смесей раствором поташа происходит хуже, чем раствором МЭА. Концентрация углекислого газа в очищенной смеси – (0,05-0,15) % масс. Однако по сравнению с моноэтаноламином поташ является более дешевым хемосорбентом [27].

1.3.2.3 Улавливание CO_2 из дымовых газов в кальциево-карбонатном цикле.

Прорывной характер носит улавливание CO_2 посредством кальциево-карбонатного цикла (ККЦ), в котором используется два реактора с кипящим слоем. В данной технологии хемосорбентом является оксид кальция.

Первый реактор – абсорбционный (в нем происходит образование карбоната кальция), второй – десорбционный (осуществляется разложение CaCO_3 с

получением углекислоты).

Вышеописанный метод в первую очередь предназначен для угольных электростанций, где фиксируется высокая интенсивность выбросов диоксида углерода в окружающую среду.

Преимущества ККЦ для извлечения CO_2 из дымовых газов:

- относительная дешевизна метода;
- значительное сокращение количества необходимого для реакции кислорода;
- ускорение процесса поглощения диоксида углерода благодаря высокой температуре проведения реакции.

В 2008 году процесс ККЦ объединили с паровой конверсией угля [57].

1.3.3 Адсорбция.

Длина молекулы диоксида углерода равна 3,1 Å. Такой размер молекулы дает возможность проникать в поры и каналы большей части цеолитов, что доказывает эффективность цеолитов как адсорбентов. Наиболее часто применяемый цеолит для улавливания углекислоты – СаА. Кроме CO_2 поры и каналы цеолитов позволяют заполниться и молекулам воды. Из этого следует, что десорбируемый из цеолитов газ включает не только CO_2 , но и водяные пары. Повышенная температура и пониженное давление способствуют десорбции углекислого газа и водяного пара.

Схема адсорбционной очистки газа от диоксида углерода цеолитом представлена на рисунке Б.4.

Природный газ сжигается кислородом воздуха, взятым в недостатке, в газогенераторе 1. Полученный продуктовый газ направляется в теплообменник 3 и холодильник 4, где происходит охлаждение газа и выделение паров воды, затем поступает в один из адсорберов 5, 6 или 7, в которые загружен цеолит СаА, где осуществляется осушка газа и его очистка от CO_2 .

Вентилятором 2 прокачивается воздух в теплообменник 3. Нагретый до температуры не менее 235 °С воздух поступает в адсорбер, где осуществляет регенерацию цеолита. Часть десорбированного газа, состоящего из диоксида углерода и паров воды, выводится с адсорбционной установки, а часть смешивается с пароуглекислотным потоком, охлажденном в холодильнике 8.

Полученная смесь прокачивается газодувкой 9 в адсорберы для охлаждения цеолитов [27, 58, 59].

Недостаток адсорбции CO₂ – громоздкость установки.

1.3.4 Каталитическое гидрирование.

Каталитическое гидрирование применяется для удаления небольших количеств (порядка долей процента в смеси газов) диоксида углерода. Ниже представлена реакция каталитического гидрирования:



Давление процесса (0,1-30) МПа, а температура зависит от выбранного катализатора: (300-350) °С на катализаторе на основе железа и 200 °С на никельхромовом или никельалюминиевом катализаторе [27, 60, 61].

1.3.5 Мембранное извлечение.

Схема разделения смеси газов мембранным способом изображена на рисунке Б.5.

Сущность мембранного извлечения заключается в различной способности каждого компонента газовой смеси проникать сквозь полупроницаемую перегородку, называемой мембраной, помещенной в двузонный разделительный аппарат. Через напорный канал, соединенный с разделительным аппаратом, подается смесь газов на мембранную установку (в напорном канале создается давление). Легкопроницающие соединения, преодолевая мембрану, попадают в так называемую «вторую» зону аппарата и выводятся с установки, а остальные компоненты выводятся с установки из «первой» зоны.

Высокопроизводительными и селективными являются ассиметричные мембраны, включающие два слоя – тонкий непористый слой толщиной от 0,005 до 1 мкм и микропористая подложка толщиной от 10 мкм, на которую наносится первый слой.

Самый распространенный материал для изготовления мембран (точнее их тонкого слоя), способных высокоэффективно очистить углеводородные газы от кислых примесей, – полимеры (тефлон, натуральный каучук, блоксополимеры силоксанов с акрилатными мономерами) [62, 63].

Технологическая эволюция мембранных систем: в 1981 году построена первая установка ацетатцеллюлозной мембраны для улавливания CO₂ (Монсанто, США), 1995 год – открытие первого мембранного завода (Кадамвари, Пакистан), 2012 год – изобретение керамических мембран (МИТ, США), 2015 год – изобретение ферментативных мембран Memzyme CO₂ Национальной лабораторией Sandia (США) [57].

Схема мембранной очистки от диоксида углерода по технологии Generon IGS представлена на рисунке Б.6.

Очищаемый газ проходит через фильтр для удаления механических примесей (Filter Unit), затем поступает в подогреватель и в мембрану (Membrane Unit). Диоксид углерода проходит через стенки мембран в первую очередь. Оставшийся под давлением высококалорийный продуктовый газ (Product Gas) отправляется потребителю [64].

Перспективны мембраны на основе наноматериалов. В качестве таких мембран используют углеродные нанотрубки, образующие нанопоры. Молекулы диоксида углерода проходят через нанотрубки в резервуар для хранения. Углеродные нанотрубки имеют очень гладкую внутреннюю поверхность, поэтому при попадании в отверстия этих нанотрубок молекулы CO₂ сталкиваются с меньшим сопротивлением и более эффективны. Серийное производство таких мембран планируется с 2025 – 2030 годов [65].

1.3.6 Ферментативное извлечение.

Одним из наиболее перспективных способов выделения CO₂ из смеси газов является применение ферментов. Самым подходящим ферментом для улавливания диоксида углерода является карбоангидраза. Она выполняет роль «имитатора» фермента легких человека: фермент поглощает углекислый газ, находящийся в тканях и крови, и выводит его из них. Карбоангидраза служит катализатором реакции между водой и углекислотой с получением бикарбоната, который впоследствии может подвергнуться переработке с получением, например, гидрокарбоната натрия.

В промышленности рассматриваемый фермент внедряется в растворитель,

находящийся в реакторе, и впоследствии конвертирует диоксид углерода, содержащийся в проходящем через реактор дымовом газе, в бикарбонат.

В 2012 году разработан катализатор, имитирующий фермент карбоангидразу (Роджер Эйнс, США). В 2015 году обнаружены бактерии *Thiomicrospira crunogena*, которые могут создавать фермент для конвертирования CO_2 в карбонат.

Достоинства ферментативного извлечения – экологичность и рентабельность [57].

1.3.7 Электрохимическое извлечение.

Данный способ улавливания диоксида углерода основан на применении электрической энергии.

Схема превращений углекислого газа в различные продукты под действием электричества приведена на рисунке Б.7.

Реакция восстановления CO_2 в CO осуществляется на Au-, Ag- или Pd-электродах.

Превращение диоксида углерода в формиаты (HCOO^-) происходит на нанокатализаторах на основе олова, палладия, никеля, висмута, кобальта или молибдена, нанесенных на углеродные электроды.

Получение углеводородов – метана, этана и др. из диоксида углерода (рисунок Б.7) протекает на медном нанокатализаторе в среде таких электролитов, как щелочи, этанол, пропанол, ацетаты [66].

1.4 Перспективы хранения и применения диоксида углерода

1.4.1 Хранение диоксида углерода.

Варианты геологического хранения диоксида углерода:

- газовые резервуары;
- глубоко залегающие соленосные формации;
- угольные пласты.

В последних двух случаях геологическое хранение CO_2 сопровождается его закачиванием в плотном состоянии в формацию породы, которая находится ниже

земной поверхности.

В мире реализовано три проекта геологического хранения углекислоты в количестве более 1 Мт/год: Ин-Салаха (Алжир), Слейпнера (побережье Северного моря), Уэйберна (Канада). Геологическое хранение позволяет сохранить примерно (3-4) Мт углекислого газа. В противном случае это количество могло бы быть выброшено в атмосферу, что было бы нецелесообразным.

Перспективным направлением хранения углекислоты можно считать закачивание на глубину океана более 1 км. Такое решение объясняется возможностью изолировать CO_2 от воздушной оболочки Земли на протяжении очень долгого времени (вплоть до нескольких веков). Диоксид углерода по трубопроводам или крупным водным транспортом доставляется к месту хранения и затем подвергается закачке либо в океанический «столб», либо на дно океана.

В настоящее время хранение оксида углерода (IV) в океане носит экспериментально-исследовательский характер. На протяжении примерно четверти века ведутся различного рода исследования по целесообразности хранения углекислоты в океане [67, 68].

1.4.2 Применение углекислого газа.

Сферы применения диоксида углерода:

- химическая промышленность (получение питьевой, кальцинированной, кристаллической соды; производство моющих средств);
- пищевая промышленность (как разрыхлитель, консервант, в частности для газирования напитков);
- медицина – в криохирургии углекислый газ используется как одно из основных веществ для удаления новообразований в организме пациента; в качестве стимулятора для восстановления дыхания пациента и при введении его в наркоз;
- системы пожаротушения, в том числе огнетушители;
- сварочные работы (в качестве защитной среды металла от нагрева и окисления);
- сельское хозяйство – как удобрение (при использовании солнечного света);
- авиомоделирование (как источник энергии для двигателей);

- оружейная сфера – для создания давления в пневматическом оружии.

В пожаротушении и авиамоделировании применяется жидкая углекислота [1–7].

В последнее время диоксид углерода (в газообразном состоянии) применяется как основа для получения источника топлива [69].

Перспективным направлением применения жидкого диоксида углерода является закачивание в формации, содержащие нефть, для интенсификации нефтедобычи. Данное применение жидкой углекислоты позволит избежать отложения газовых гидратов, повысить добываемость высоковязких нефтей, уменьшить энергозатраты [53, 70].

Твёрдая углекислота («сухой лёд») используется:

- в лабораторных исследованиях для получения низких температур;
- для охлаждения продуктов питания при их хранении и перевозке (например, мороженого);
- при сборке и испытании некоторых аппаратов в машиностроении [1–7].

2 Объект исследования и методология

Объектом исследования является углекислый газ, содержащийся в отдувочном газе.

Чтобы установить максимальный выход диоксида углерода в отдувочном газе, необходимо варьировать такими параметрами, как температура, давление, соотношение сырья и пара. Сначала производится изменение параметров в печи паровой конверсии метана, при этом значения параметров в реакторе конверсии монооксида углерода будут неизменными. Тем самым можно установить влияние режима работы печи риформинга на выход углекислого газа. Такой же принцип будет применяться и к реактору конверсии оксида углерода.

Изменение параметров осуществляется только в пределах допустимых значений. Отклонение от пределов приведет к аварийной работе установки и к значительному уменьшению выхода водородосодержащего газа как целевого продукта.

В процессе паровой конверсии метана выбираются несколько значений температур в допустимом интервале при определенном давлении p_1 и соотношении сырья и пара $(с:п)_1$ и проводится процесс при этих параметрах. Затем значение $(с:п)_1$ меняют на $(с:п)_2$ и проводят аналогичные действия (выбранные температуры остаются прежними). По такому же принципу проводят эксперимент и при давлении p_2 . После проведения эксперимента строятся графики зависимости содержания CO_2 в отдувочном газе от температуры для каждого режима на одной координатной плоскости, и по ним определяется максимальное содержание. Выбираются те параметры, которые дают наибольшее содержание диоксида углерода в «хвостовом» газе.

Аналогичные действия выполняются и с процессом конверсии CO .

В конечном итоге, осуществляется выбор наиболее оптимальных параметров для получения максимального количества CO_2 в отдувочном газе.

Блок-схема исследования процесса паровой конверсии метана представлена на

рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 - Блок-схема исследования процесса паровой конверсии метана

Блок-схема исследования процесса конверсии оксида углерода представлена

на рисунке 2.2.

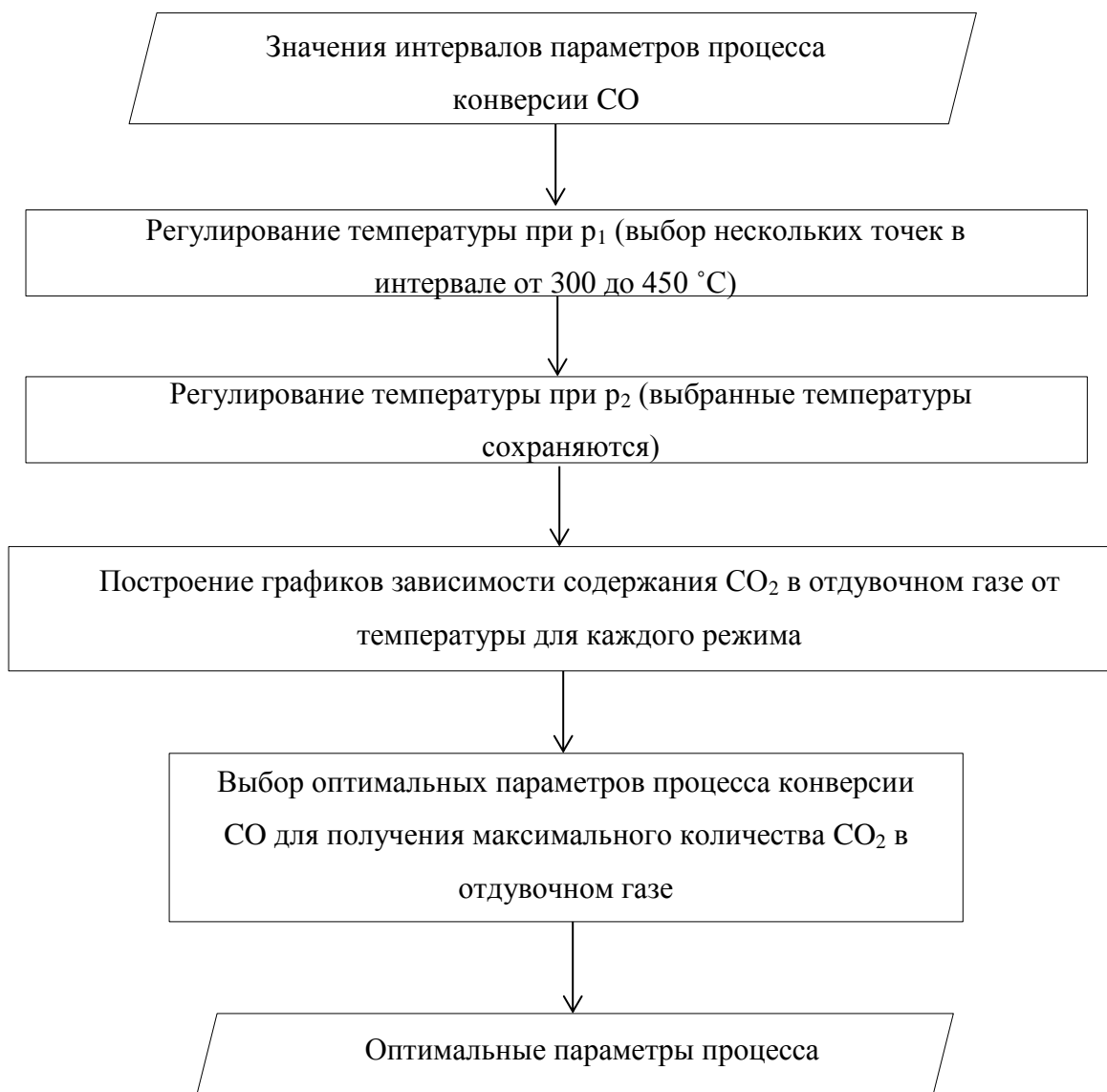


Рисунок 2.2 - Блок-схема исследования процесса конверсии монооксида углерода

В дальнейшем процесс паровой конверсии метана будет обозначаться как процесс А, а процесс конверсии СО – как процесс В.

3 Исследовательская часть

3.1 Имитационная модель установки и ее описание

3.1.1 Имитационная модель.

Исследование проводилось в построенной имитационной модели установки в программной среде моделирования UnisimDesign [29, 71], установленной на ноутбуке ASUS (операционная система Windows 7 Максимальная).

Имитационная модель установки изображена в приложении В.

3.1.2 Описание имитационной модели.

Очищенный от сернистых соединений сырьевой газ (Метан) смешивается с перегретым паром (Пар) в смесителе MIX-100 в соотношении 1 : (2,5-3).

Смесь пара и газа (Метан-Пар) подогревается в нагревателе E-100, сжимается компрессором K-100 и поступает в печь-реактор ERV-100, заполненный катализатором, на котором происходит процесс А с получением водорода, окиси и двуокиси углерода.

Из печи риформированный газ (ГПС1) с температурой (700-860) °С поступает в холодильник E-101 и после на детандер K-101. Затем газ поступает в реактор, где на железохромовом катализаторе происходит процесс В (температура реакции (300-450) °С).

Конвертированный газ, выходящий из реактора, (ГПС2) охлаждается в холодильнике E-102 до 85 °С и поступает в сепаратор V-100, где происходит отделение воды (конденсата).

Из сепаратора газ (Газ на КЦА) подается на дальнейшее охлаждение в холодильник E-103, откуда конвертированный газ (Охл. газ КЦА) выходит с температурой (35-40) °С. Далее газ направляется на блок КЦА X-100.

Блок КЦА имеет два выходящих потока:

- водородосодержащий газ с содержанием водорода минимум 99,7 % об. (ВСГ);
- отдувочный газ.

3.1.3 Упрощения, сделанные в имитационной модели.

Упрощения, сделанные в имитационной модели (ИМ) (рисунок 12), по сравнению со схемой установки, приведенной в пункте 1.2.6:

- в ИМ отсутствует блок гидрогенизации сырья, так как очистка сырья от серосодержащих соединений является подготовительной стадией процесса;

- в качестве сырья в ИМ используется чистый метан. Сырье установки УПВ-20 – природный газ с содержанием метана около 98 % об. Включением остальных компонентов в состав сырья в ИМ можно пренебречь ввиду их содержания в природном газе менее 1 % об.;

- в ИМ установлен один реактор конверсии монооксида углерода с температурой (300-450) °С. На УПВ-20 выход СО из реактора высокотемпературной конверсии СО (300 – 450 °С) может составлять до (2-4) % об., в ИМ выход СО менее 0,1 % об., поэтому в ИМ достаточно одного реактора конверсии СО.

3.2 Проведение исследования для достижения максимальной концентрации диоксида углерода в отдувочном газе

Для установления максимального выхода диоксида углерода были выбраны следующие интервалы параметров процессов:

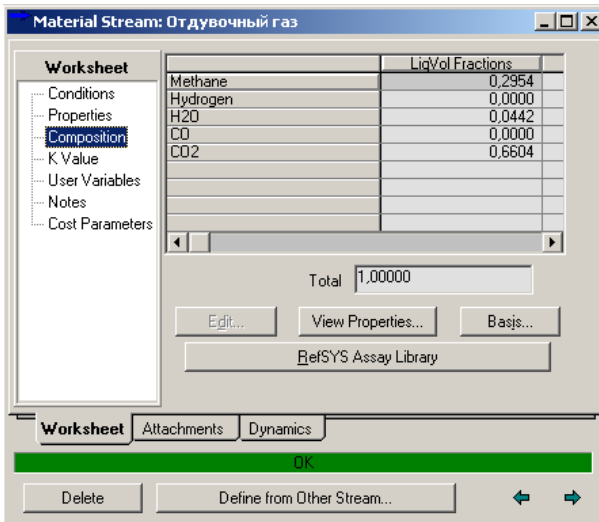
- в процессе А: температура (700-860) °С, давление (2-2,5) МПа, соотношение сырья и пара (1:2,5-1:3) (об.);

- в процессе В: температура (300-450) °С, давление (1,8-2) МПа.

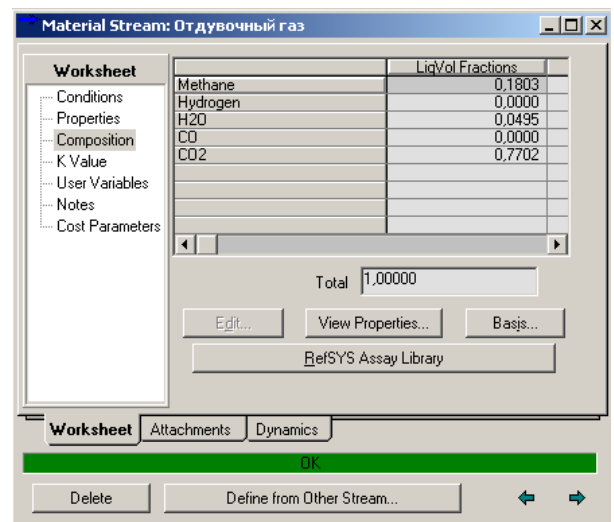
3.2.1. Паровая конверсия метана.

3.2.1.1 Давление 2 МПа, соотношение сырья и пара 1:2,5.

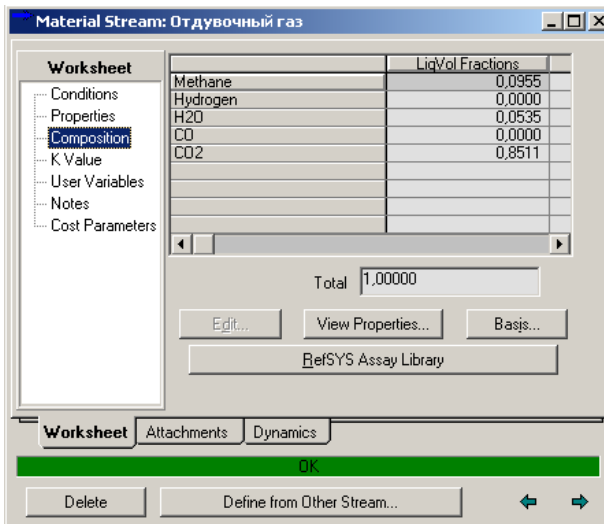
Диалоговые окна состава отдувочного газа при различных температурах представлены на рисунке 3.1.



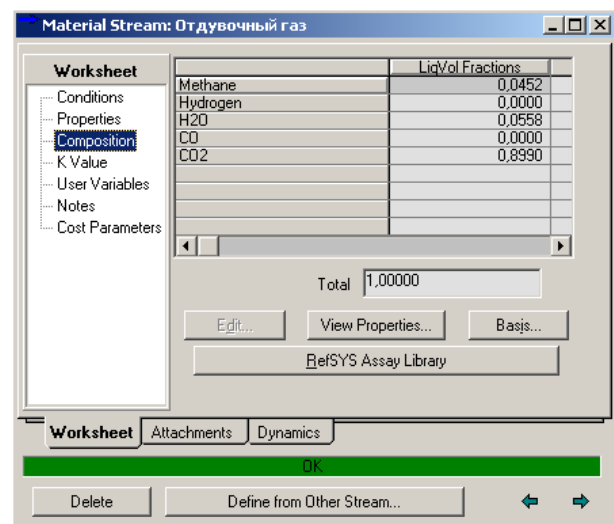
a)



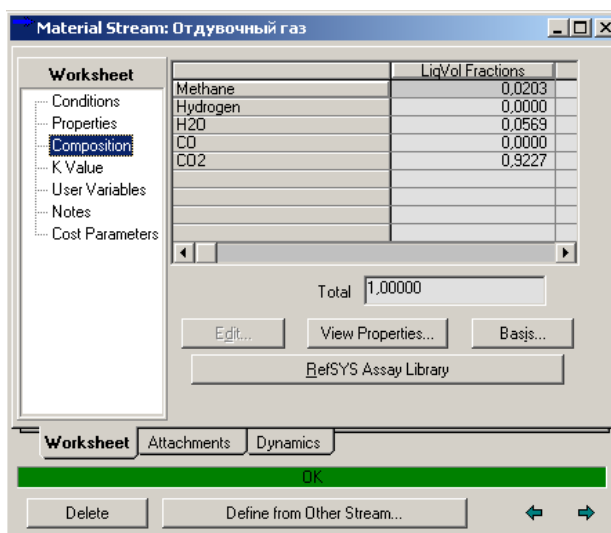
б)



в)



г)

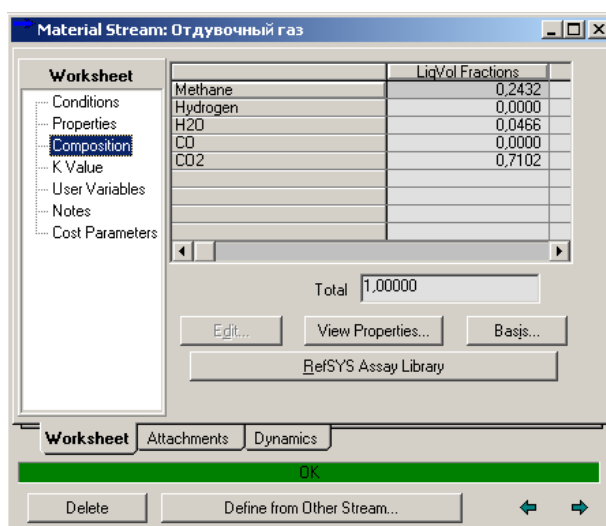


д)

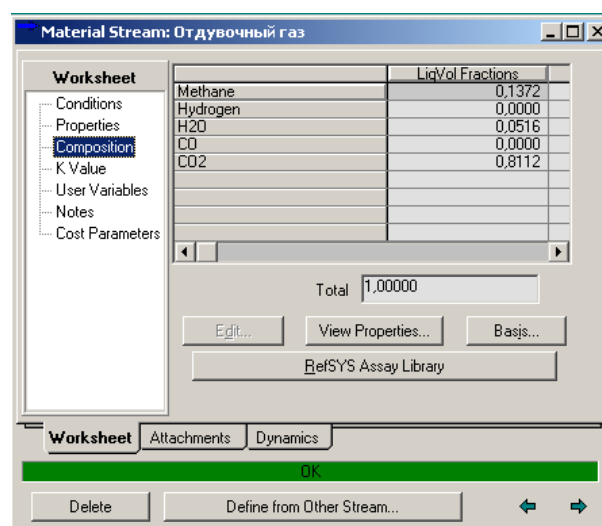
Рисунок 3.1 - Диалоговые окна состава отдувочного газа при а) 700 °С, б) 740 °С, в) 780 °С, г) 820 °С, д) 860 °С

3.2.1.2 Давление 2 МПа, соотношение сырья и пара 1:3.

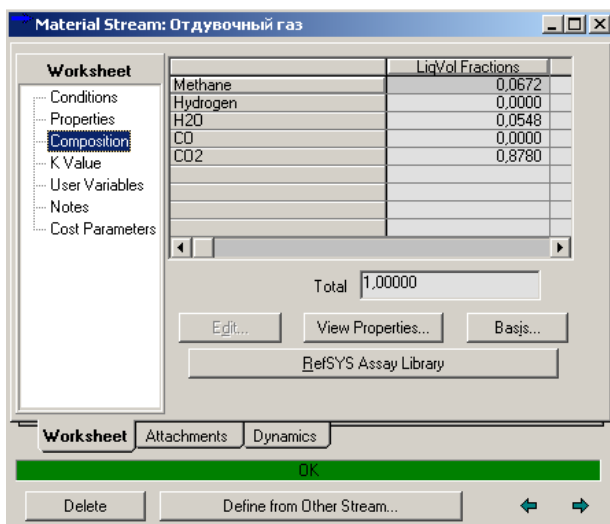
Диалоговые окна состава отдувочного газа при различных температурах представлены на рисунке 3.2.



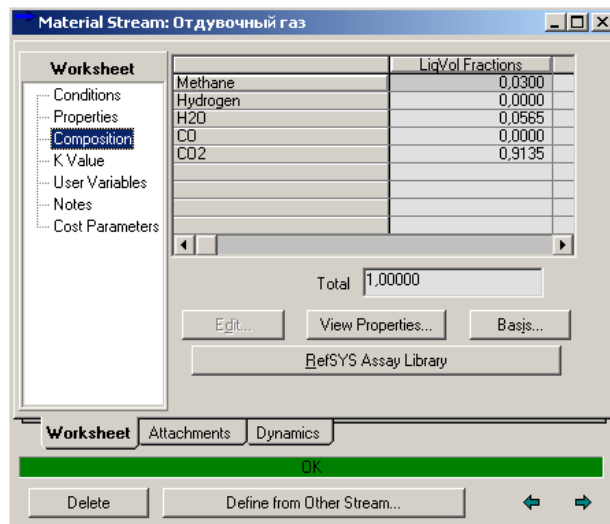
а)



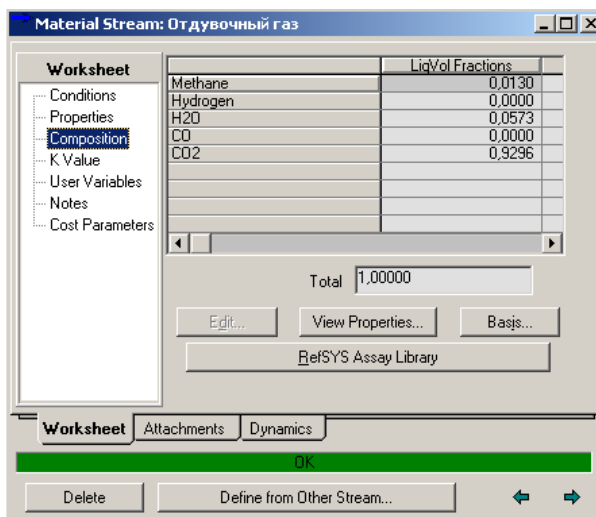
б)



в)



г)

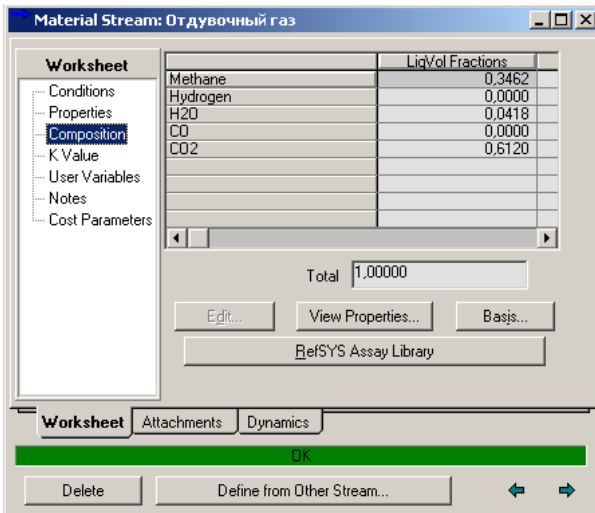


д)

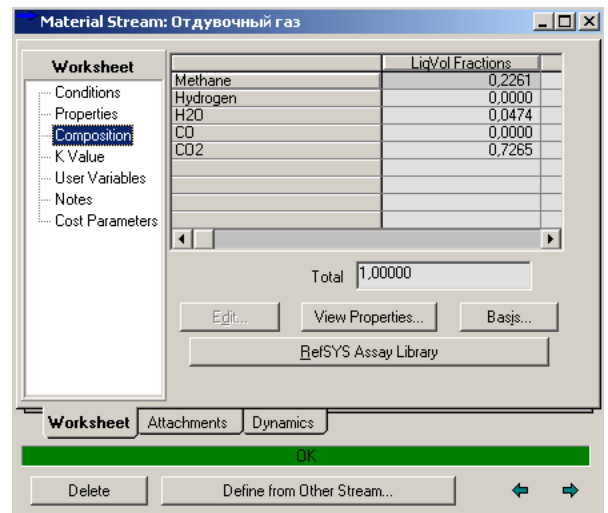
Рисунок 3.2 - Диалоговые окна состава отдувочного газа при а) 700 °С, б) 740 °С, в) 780 °С, г) 820 °С, д) 860 °С

3.2.1.3 Давление 2,5 МПа, соотношение сырья и пара 1:2,5.

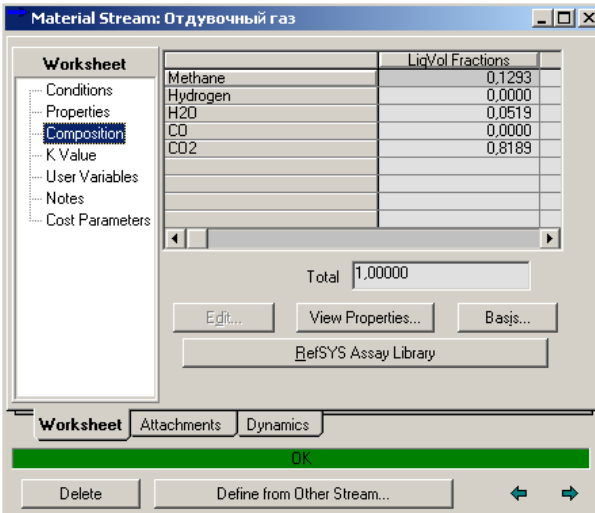
Диалоговые окна состава отдувочного газа при различных температурах представлены на рисунке 3.3.



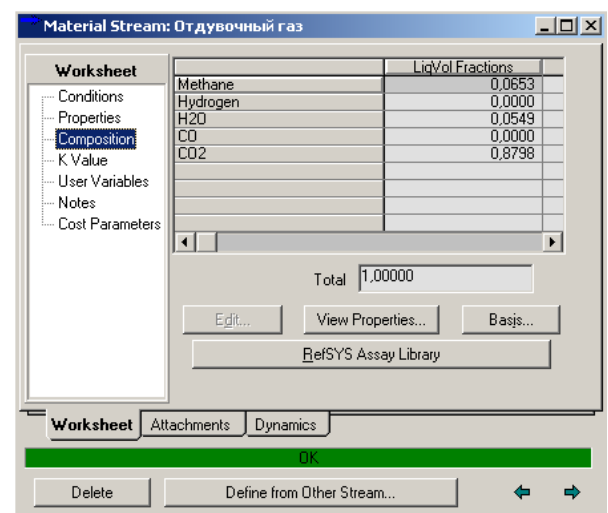
а)



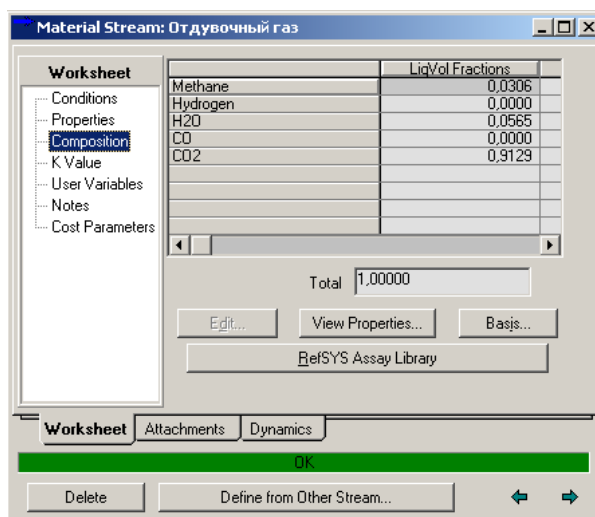
б)



в)



г)

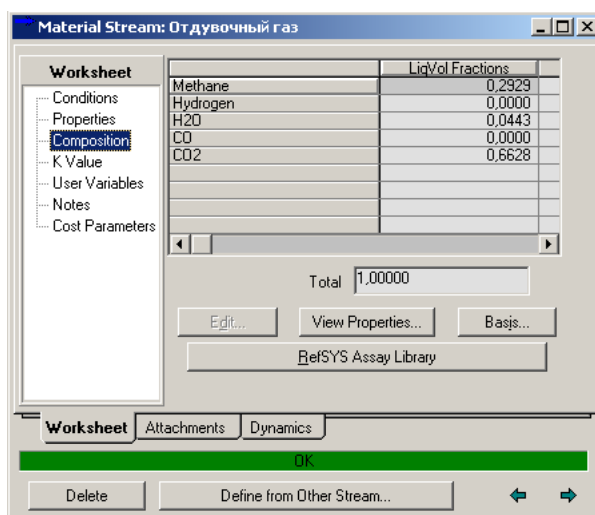


д)

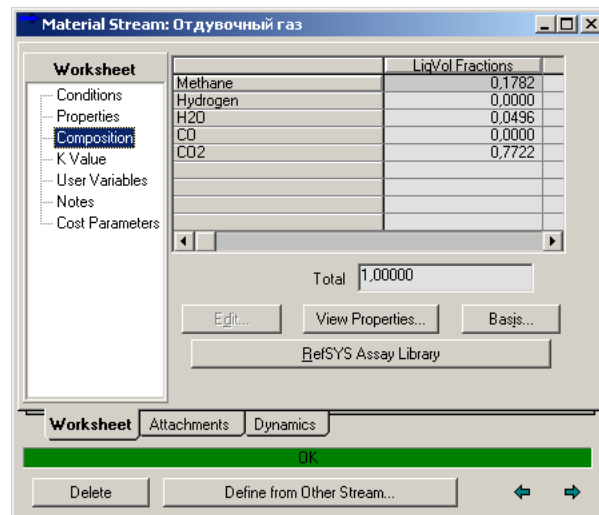
Рисунок 3.3 – Диалоговые окна состава отдувочного газа при а) 700 °С, б) 740 °С, в) 780 °С, г) 820 °С, д) 860 °С

3.2.1.4 Давление 2,5 МПа, соотношение сырья и пара 1:3.

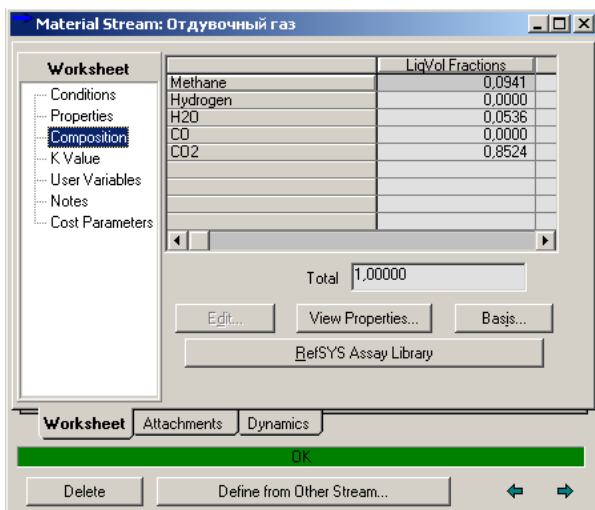
Диалоговые окна состава отдувочного газа при различных температурах представлены на рисунке 16.



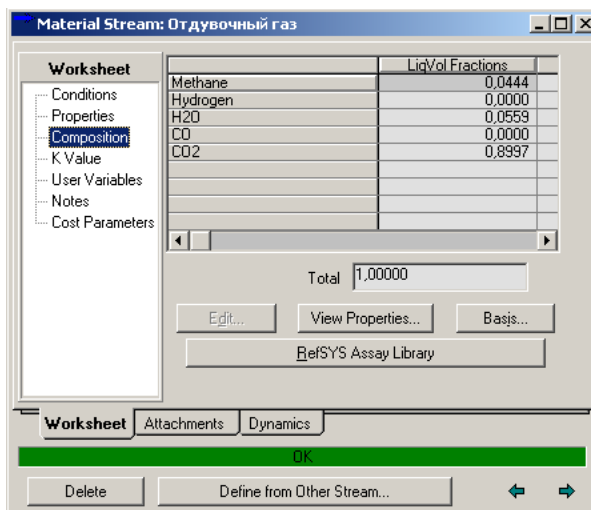
а)



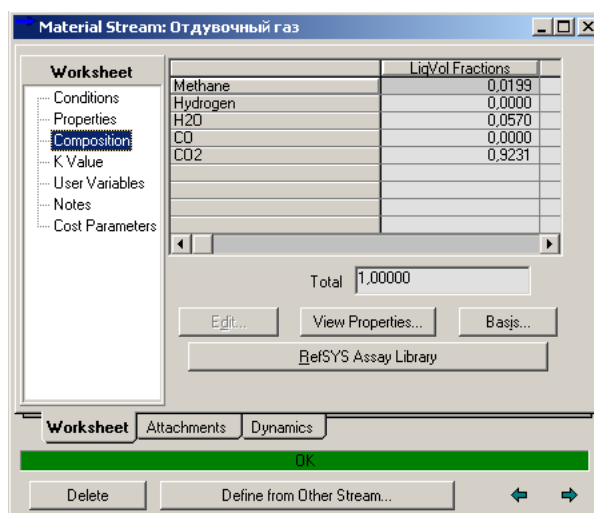
б)



в)



г)



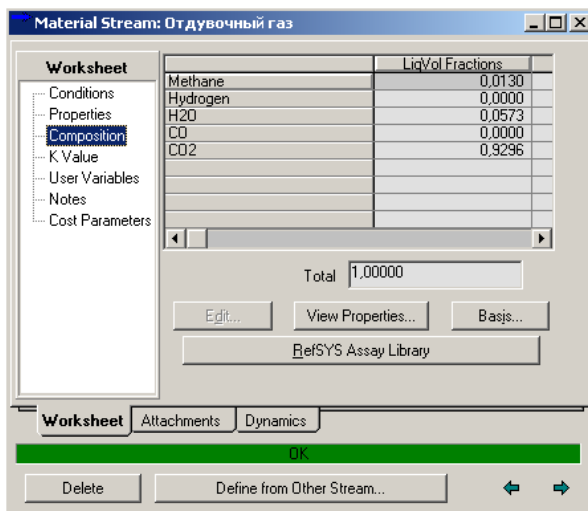
д)

Рисунок 3.4 - Диалоговые окна состава отдувочного газа при а) 700 °C, б) 740 °C, в) 780 °C, г) 820 °C, д) 860 °C

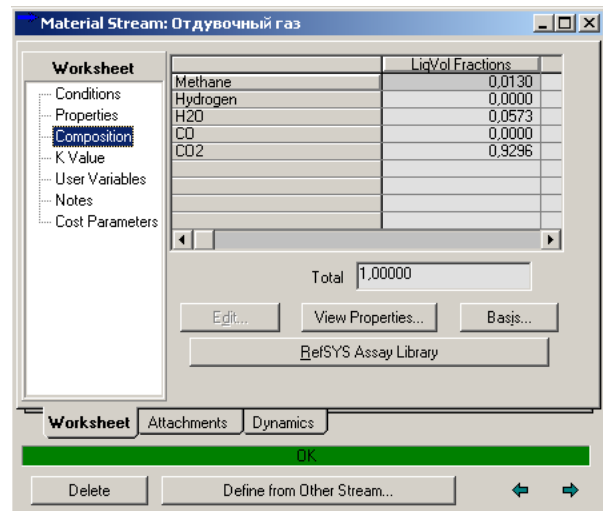
3.2.2. Конверсия оксида углерода.

3.2.2.1 Давление 1,8 МПа.

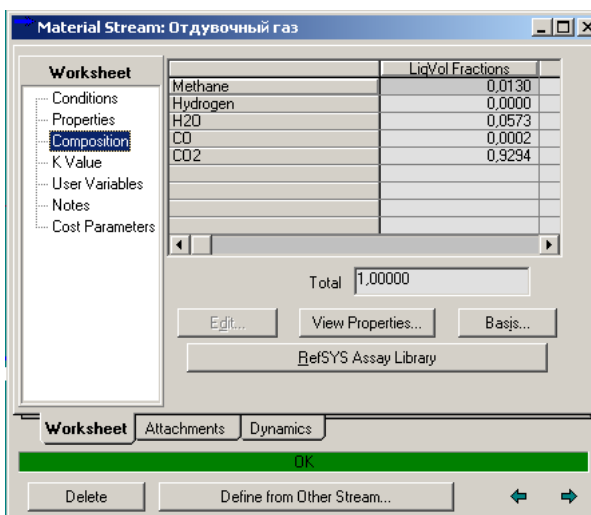
Диалоговые окна состава отдувочного газа при различных температурах представлены на рисунке 3.5.



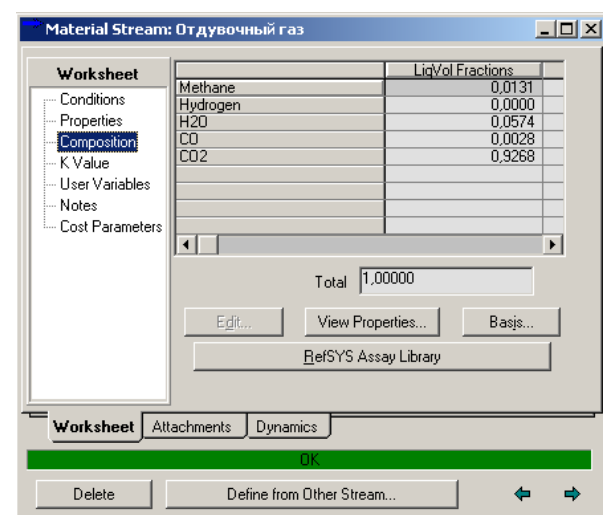
а)



б)



в)

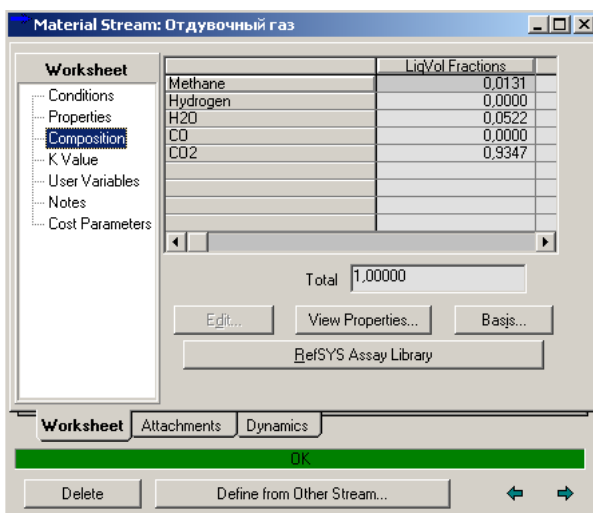


г)

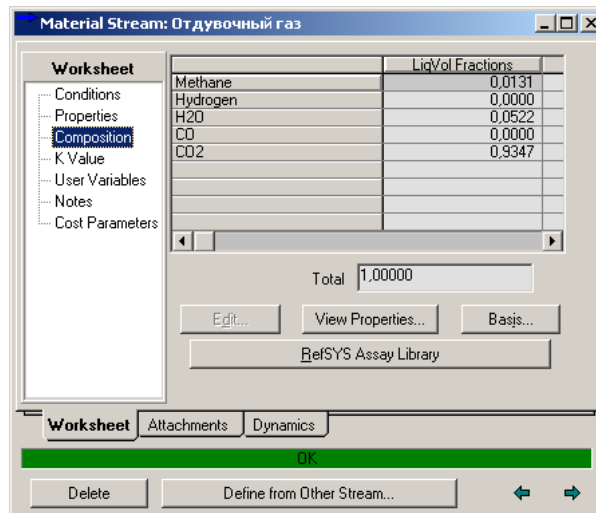
Рисунок 3.5 - Диалоговые окна состава отдувочного газа при а) 300 °С, б) 350 °С, в) 400 °С, г) 450 °С

3.2.2.2 Давление 2 МПа.

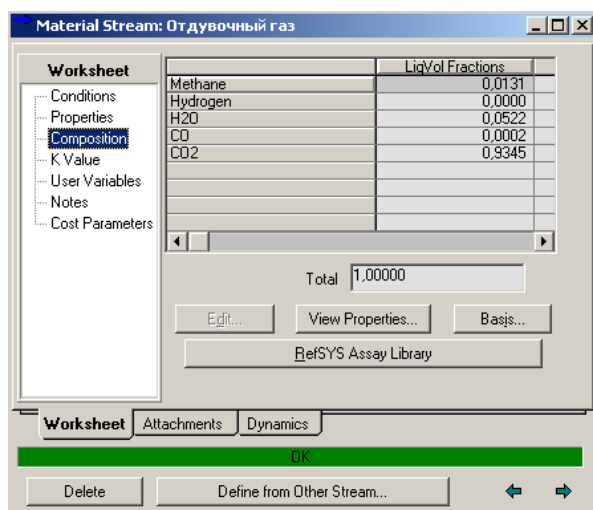
Диалоговые окна состава отдувочного газа при различных температурах представлены на рисунке 3.6.



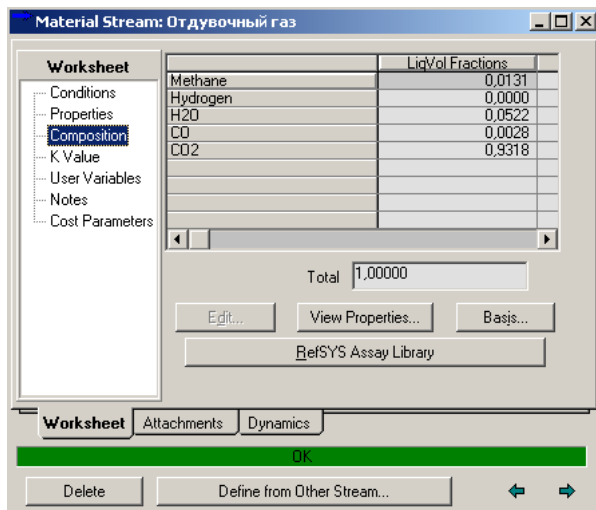
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.6 - Диалоговые окна состава отдувочного газа при а) 300 °С, б) 350 °С, в) 400 °С, г) 450 °С

3.3 Результаты и обсуждение

Установление параметров процесса получения водорода на основе ПКМ, при которых содержание диоксида углерода в отдувочном газе будет максимальным, является важным для решения экологических и экономических проблем.

Стадии получения водородсодержащего газа (ВСГ) и отдувочного газа:

- паровая конверсия метана (ПКМ):



- конверсия монооксида углерода (CO):



- осушка реакционного газа;

- адсорбция всех компонентов за исключением водорода; десорбция поглощенных соединений – компонентов отдувочного газа (CO_2 , небольшие количества H_2 , CO , CH_4 , H_2O).

Результаты исследования, проведенного в построенной имитационной модели установки ПКМ в программной среде моделирования UnisimDesign, относительно влияния параметров процесса А (температура, давление, соотношение сырья и пара) на содержание CO_2 в отдувочном газе представлены в таблице 3.1 и на рисунке 3.7.

Таблица 3.1 – Содержание диоксида углерода в отдувочном газе в объемных процентах при различных параметрах процесса ПКМ

| Давление, МПа | Соотношение сырье : пар (об.) | Содержание CO_2 в отдувочном газе при различных температурах, % об. | | | | |
|------------------|-------------------------------------|---|--------|--------|--------|--------|
| | | 700 °C | 740 °C | 780 °C | 820 °C | 860 °C |
| 2 | 1 : 2,5 | 66,04 | 77,02 | 85,11 | 89,90 | 92,27 |
| | 1 : 3 | 71,02 | 81,12 | 87,80 | 91,35 | 92,96 |
| 2,5 | 1 : 2,5 | 61,20 | 72,65 | 81,89 | 87,98 | 91,29 |
| | 1 : 3 | 66,28 | 77,22 | 85,24 | 89,97 | 92,31 |

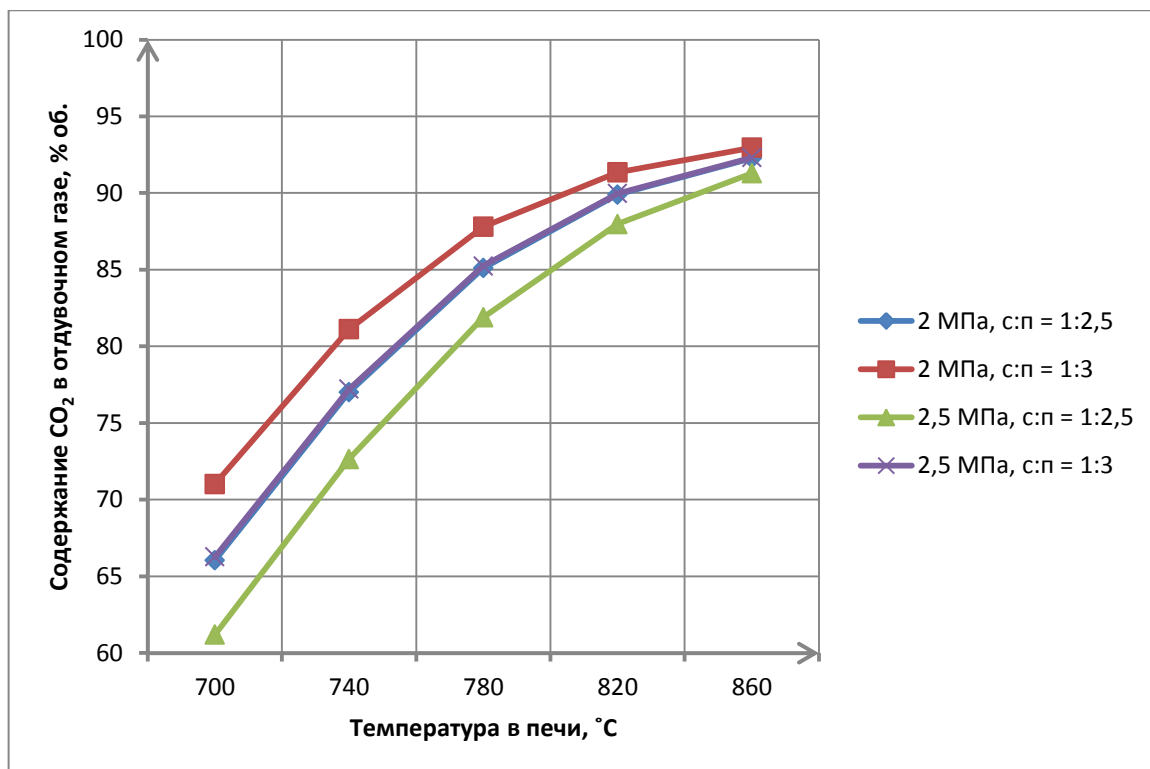


Рисунок 3.7 - Графики зависимости содержания CO_2 в отдувочном газе от температуры процесса ПКМ при различных режимах

Как видно из таблицы 3.1 и рисунка 3.7, максимальное содержание CO_2 в отдувочном газе (92,96 % об.) достигается при следующих параметрах процесса А: температура 860 °C, давление 2 МПа, соотношение сырья и пара 1:3 (об.).

Основными компонентами «хвостового» газа в данном эксперименте являются диоксид углерода, метан и вода.

В ходе эксперимента установлено, что изменение содержания воды в отдувочном газе было незначительным – в пределах (4,18-5,74) % об. Далее целесообразно рассмотреть влияние конверсии метана на содержание CO_2 в отдувочном газе.

Метан химически расходуется только в процессе паровой конверсии, то есть от вышеуказанной стадии до включения в состав «хвостового» газа непрореагировавший метан остается по абсолютной величине в неизменном количестве. Из диалоговых окон состава отдувочного газа (рисунки 3.1 – 3.4)

следует, что с увеличением температуры и количества пара содержание непревращенного метана в отдувочном газе снижается, а с увеличением давления возрастает. Такой же характер изменения параметров относительно содержания непревращенного метана в реакционном газе после стадии А описывается в литературе [14, 22, 35–37]. Относительно концентрации диоксида углерода в «хвостовом» газе наблюдается обратная ситуация, что говорит об обратной пропорциональности изменения концентрации CO_2 в отдувочном газе по отношению к изменению содержания остаточного метана в том же потоке.

Результаты исследования влияния параметров процесса В (температура и давление) на содержание CO_2 в отдувочном газе представлены в таблице 3.2 и на рисунке 3.8.

Таблица 3.2 – Содержание диоксида углерода в отдувочном газе в объемных процентах при различных параметрах процесса конверсии монооксида углерода

| Давление, МПа | Содержание CO_2 в отдувочном газе при различных температурах, % об. | | | |
|------------------|--|--------|--------|--------|
| | 300 °С | 350 °С | 400 °С | 450 °С |
| 1,8 | 92,96 | 92,96 | 92,94 | 92,68 |
| 2 | 93,47 | 93,47 | 93,45 | 93,18 |

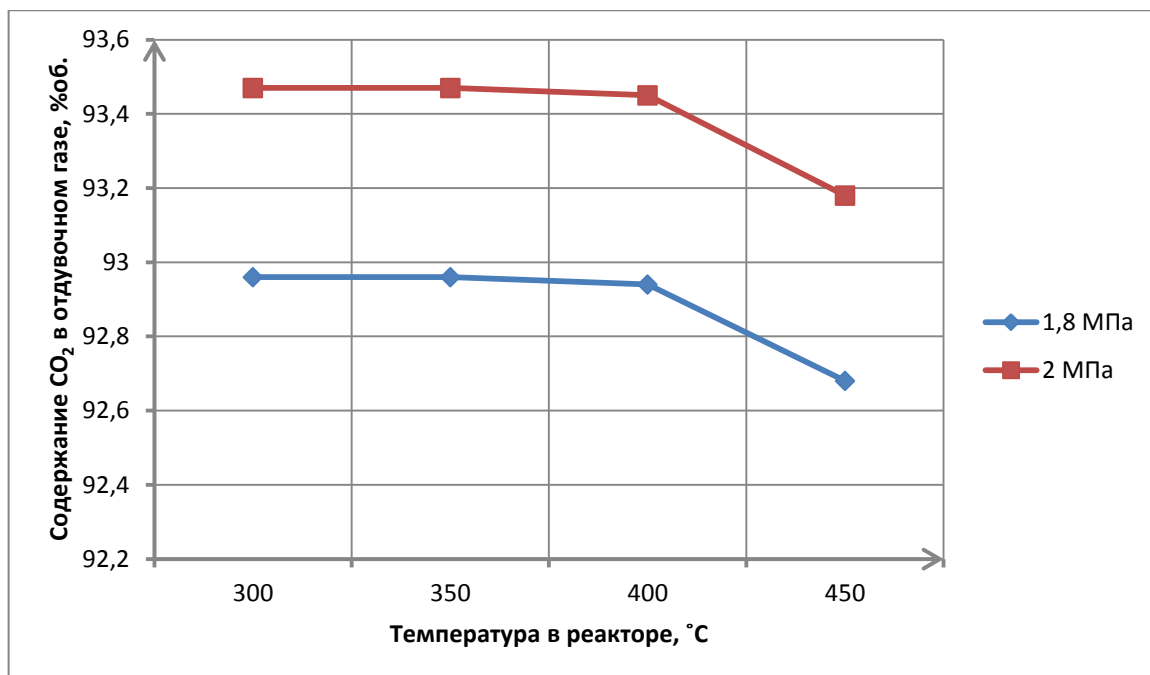


Рисунок 3.8 - Графики зависимости содержания CO₂ в отдувочном газе от температуры конверсии СО при различных давлениях

Как видно из таблицы 3.2 и рисунка 3.8, максимальное содержание CO₂ в отдувочном газе (93,47 % об.) достигнуто при следующих параметрах процесса В: температура (300-350) °C, давление 2 МПа.

В процессе А диоксид углерода является побочным продуктом, образующимся в незначительном количестве, а процессе В CO₂ – один из основных продуктов (наряду с водородом).

Реакция конверсии СО экзотермическая, следовательно, согласно принципу Ле-Шателье с уменьшением температуры равновесие смещается в сторону образования продуктов [2–4], то есть увеличения концентрации продуктов, что и подтвердили результаты эксперимента относительно диоксида углерода.

В диапазоне температур (300-350) °C при рассмотренных давлениях содержание диоксида углерода в отдувочном газе остается постоянным. Это связано с тем, что при данных параметрах степень конверсии монооксида углерода составляет 100 %.

Таким образом, увеличение концентрации диоксида углерода в «хвостовом» газе объясняется:

- увеличением степени превращения метана в процессе паровой конверсии при росте температуры процесса и количества пара и снижении давления;
- экзотермическим характером реакции конверсии монооксида углерода.

3.4 Оценка адекватности построенной модели

Адекватность характеризуется соответствием результатов эксперимента, проведенного на построенной исследователем модели, характеристикам объекта, на основе которого была построена модель [72, 73].

Оценка адекватности построенной модели произведена путем сопоставления фактических составов ВСГ и отдувочного газа на реальной установке и расчетных в UnisimDesign.

Требования, предъявляемые к составу ВСГ, согласно технологическому регламенту:

- содержание водорода не менее 99,7 % об.;
- содержание CO и CO₂ не более 10 ppm [37].

Состав потока ВСГ из имитационной модели: водород – 100 % об., остальные компоненты – по 0 % об. Из этого следует, что расчетный состав ВСГ полностью соответствует вышеуказанным требованиям.

Технологический регламент УПВ-20 не предъявляет никаких требований к составу отдувочного газа [37]. Поэтому концентрации компонентов хвостового газа на реальной установке могут принимать значения, близкие к тем, что получились в настоящем исследовании.

Таким образом, построенная имитационная модель является адекватной.

3.5 Анализ способов извлечения диоксида углерода из смеси газов с целью выбора наиболее эффективного метода улавливания диоксида углерода из отдувочного газа

3.5.1 Анализ методов извлечения.

Все методы извлечения диоксида углерода из отдувочного газа можно рассмотреть с точки зрения ресурсосбережения и экологии с одной стороны и экономики с другой.

Поглотительная способность углекислого газа водой составляет 8 кг газа на 100 кг воды, что является невысокой. Это говорит об абсорбции водой, как о малоэффективном способе улавливания CO_2 из смеси газов с точки зрения содержания CO_2 в очищенном газе. Содержание двуокиси углерода в десорбируемом газе 85 % масс. Оно показывает, что углекислый газ, отправляемый потребителю, считается недостаточно чистым. Для получения чистого диоксида углерода необходимо провести доочистку CO_2 от примесей, а это приводит к дополнительным затратам на соответствующее оборудование, что экономически не выгодно.

После абсорбции метанолом концентрация диоксида углерода в очищаемом газе уменьшается с 24,4 до 2 % масс. Такое резкое снижение концентрации доказывает, что абсорбция метанолом – эффективный способ извлечения углекислого газа. Кроме CO_2 метанол поглощает и азот, поэтому десорбируемый диоксид углерода нельзя назвать достаточно чистым (степень чистоты около 96 % масс.).

Остаточное содержание CO_2 в очищаемой газовой смеси после хемосорбции водным раствором моноэтаноламина составляет менее 0,05 % масс., что говорит о рассматриваемом поглотителе как очень эффективном. Степень чистоты диоксида углерода после стадии десорбции составляет почти 100 %, поэтому перед поставкой потребителю доочистку продуктового потока не проводят.

Хемосорбция CO_2 раствором поташа считается эффективным способом очистки смеси газов, так как остаточное содержание CO_2 в очищаемой газовой смеси

после хемосорбции раствором поташа варьируется в диапазоне от 0,05 до 0,15 % масс. Чистота отправляемого потребителю диоксида углерода достигает 99,8 % об. (доочистка не требуется).

С точки зрения извлечения CO_2 из смеси газов процесс адсорбции цеолитами является эффективным ввиду способности молекулы углекислого газа проникать в поры большинства цеолитов. Однако цеолиты поглощают и пары воды, поэтому в десорбированном потоке углекислого газа присутствует и вода, для отделения которой (от CO_2) требуются дополнительные затраты (на сепарацию).

Каталитическое гидрирование предназначено для удаления диоксида углерода из смеси газов с концентрацией менее 1 % об. В отдувочном газе УПВ содержание CO_2 составляет более 1 % об, поэтому данный способ улавливания углекислого газа применять для извлечения CO_2 из «хвостового» газа нельзя. В этом процессе диоксид углерода конвертируется необратимо.

Поток диоксида углерода, извлеченного из смеси газов с помощью мембранной установки, содержит также сероводород, воду, фракцию C_{3+} , что говорит о необходимости в доочистке CO_2 от вышеуказанных примесей.

Ферментативное улавливание диоксида углерода, равно как и извлечение под действием электричества, приводит к необратимому превращению углекислого газа в различные соединения.

Таким образом, наиболее эффективными способами извлечения диоксида углерода из отдувочного газа с экономической, экологической и ресурсосберегательной точек зрения являются:

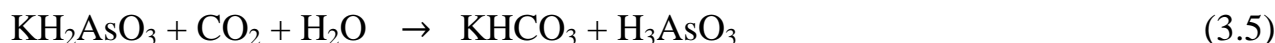
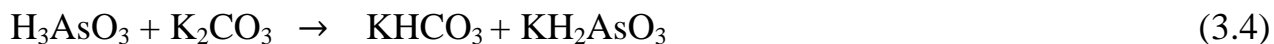
- хемосорбция водным раствором моноэтаноламина;
- хемосорбция водным раствором поташа.

Наиболее предпочтителен второй вариант в виду более дешевой стоимости поташа по сравнению с моноэтаноламином.

3.5.2 «Усиление» обоснования выбора хемосорбции водным раствором поташа.

В хемосорбции поташом активирующей добавкой является оксид мышьяка (III). Растворяясь в воде, он создает среду – мышьяковистую кислоту, в которой и

проводится поглощение углекислоты. Химическая абсорбция оксида углерода (IV) с помощью поташа K_2CO_3 в присутствии As_2O_3 в воде проходят последовательно в виде следующих реакций:



Поташ и водный растворитель связывают углекислоту с образованием гидрокарбоната калия. Так реакция 3.3 является необратимой, то парциальное давление над раствором близко к нулю, и, следовательно, степень поглощения углекислого газа близка к 100 %. Если направить течение реакции в сторону реагентов, то парциальное давление возрастает, и как следствие, поглощение происходит не полностью.

Факторы, влияющие на эффективность рассматриваемого процесса: парциальное давление водяного пара и угольного ангидрида над раствором, температура, значение водородного показателя раствора, количество применяемого оксида мышьяка (III).

Целевая реакция (реакция 3.3) – слабо экзотермическая. Для некоторых промышленных процессов тепло, выделенное в результате целевой реакции, является вторичным энергоресурсом.

Максимальное содержание поташа, допустимое в горячем водном растворе, составляет 40 % масс. Установлено: превышение указанной концентрации приводит к образованию осадка, тем самым раствор поташа переходит в суспензию воды и поташа, которую невозможно применить для улавливания CO_2 .

Существенный недостаток использования горячего раствора поташа – коррозия внутренней поверхности абсорбера и десорбера. Недостаток исправляют внедрением в раствор ингибиторов.

Наиболее подходящим типом абсорберов для очистки поступающего газа от двуокиси углерода считается насадочный абсорбер. В качестве насадок применяют насадку Берля или кольца Рашига.

Преимуществами рассматриваемого метода являются сравнительно низкий расход тепла на регенерацию, доступность и цена поташа.

В процессе регенерации насыщенного раствора поташа мышьяковистая кислота реакцией с кислородом воздуха конвертируется в мышьяковую кислоту. Мышьяковая кислота вместе с регенерированным раствором направляется в абсорбер. Проявляя сильные кислотные свойства, мышьяковая кислота делает абсорбент менее эффективным. Для недопущения такой ситуации поток, поступающий на десорбцию, подвергают дросселированию.

Помимо снижения давления десорбцию углекислого газа можно провести вводом в десорбер водяного пара, инертного газа или подводом теплоты. При этом из раствора выделяется диоксид углерода с чистотой (99,5-99,8) % об. CO_2 [55].

3.5.3 Влияние параметров процесса хемосорбции водным раствором поташа на степень извлечения диоксида углерода из отдувочного газа.

Для установления максимальной степени извлечения диоксида углерода (концентрация CO_2 в отдувочном газе 93,47 % об.) были выбраны следующие интервалы параметров процесса: температура (110-150) °С, давление (1-2) МПа.

Результаты исследования влияния параметров процесса на остаточное содержание диоксида углерода в отдувочном газе представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Остаточное содержание диоксида углерода в отдувочном газе в массовых процентах при различных параметрах процесса хемосорбции водным раствором поташа

| Давление, МПа | Остаточное содержание CO_2 в отдувочном газе при различных температурах, % масс. | | | | |
|------------------|--|--------|--------|--------|--------|
| | 110 °С | 120 °С | 130 °С | 140 °С | 150 °С |
| 1 | 0,11 | 0,12 | 0,13 | 0,14 | 0,15 |
| 2 | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,09 |

Расчет степени извлечения CO_2 из отдувочного газа проведен следующим образом. Переводим объемное содержание диоксида углерода в исследуемом потоке

в массовое [43]: 97,28 % масс.

Степень извлечения (хемосорбции) определенного компонента из потока находится по формуле (3.1):

$$СИ = ((C_{общ} - C_{ост}) / C_{общ}) \cdot 100 \%, \quad (3.1)$$

где $C_{общ}$ – содержание компонента в потоке, поступающем на абсорбцию, %;

$C_{ост}$ – содержание того же компонента в очищенном потоке, %.

Степень извлечения CO_2 из отдувочного газа при температуре 110 °С и давлении 1 МПа:

$$СИ_{110(1)} = ((97,28 - 0,11) / 97,28) \cdot 100\% = 99,89 \text{ \% масс.}$$

Для остальных значений параметров процесса расчет степени извлечения CO_2 из отдувочного газа аналогичен.

Результаты исследования влияния параметров процесса на степень извлечения диоксида углерода из отдувочного газа представлены в таблице 3.4 и на рисунке 3.9.

Таблица 3.4 – Степень извлечения диоксида углерода в массовых процентах при различных параметрах процесса хемосорбции водным раствором поташа

| Давление, МПа | Степень извлечения CO_2 при различных температурах, % масс. | | | | |
|------------------|---|--------|--------|--------|--------|
| | 110 °С | 120 °С | 130 °С | 140 °С | 150 °С |
| 1 | 99,89 | 99,88 | 99,87 | 99,86 | 99,85 |
| 2 | 99,95 | 99,94 | 99,93 | 99,92 | 99,91 |

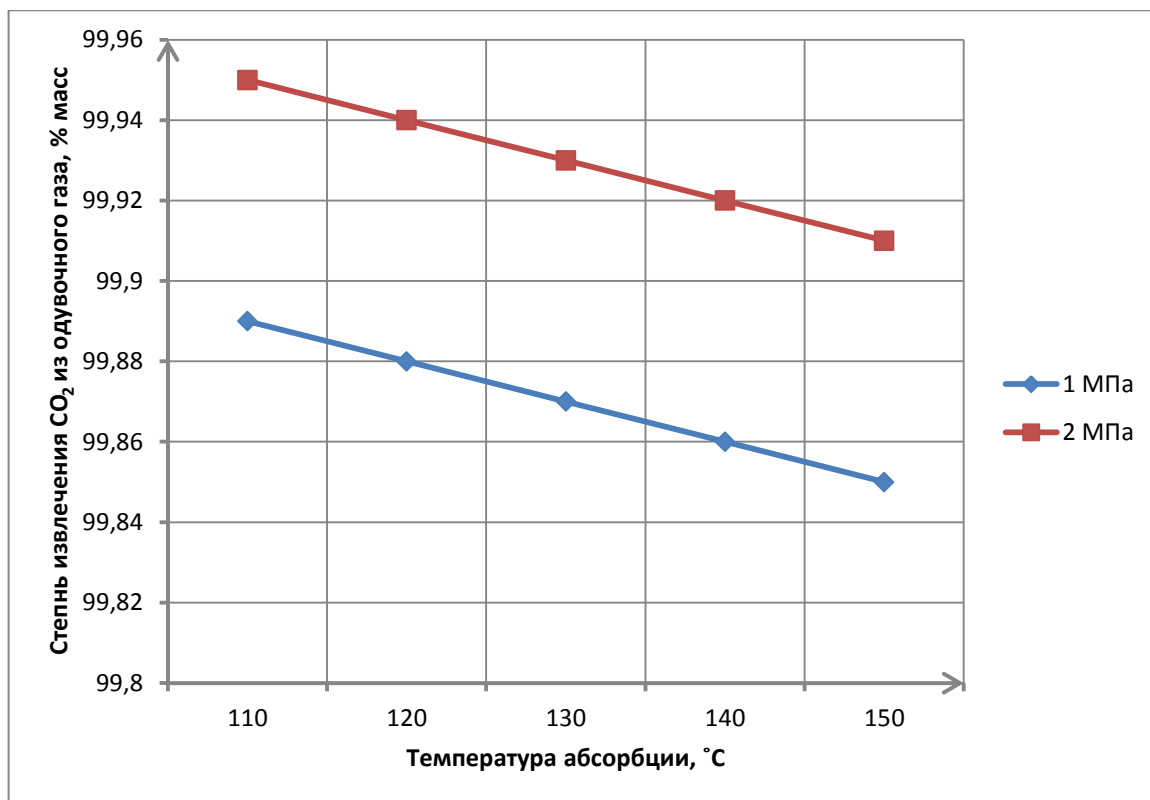


Рисунок 3.9 - Графики зависимости степени извлечения диоксида углерода из отдувочного газа водным раствором поташа от температуры при различных давлениях

Как видно из таблицы 3.4 и рисунка 3.9, увеличению степени хемосорбции способствуют снижение температуры со 150 до 110 °C и рост давления в интервале от 1 до 2 МПа.

Таким образом, максимальная степень извлечения диоксида углерода из отдувочного газа водным раствором поташа (99,95 % масс.) достигается при температуре 110 °C и давлении 2 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей выпускной квалификационной работе осуществлялись установление режимов процесса получения водорода паровой конверсией метана путем варьирования значениями параметров на смоделированной схеме установки в программной среде UnisimDesign, при которых концентрация оксида углерода (IV) в отдувочном газе будет максимальным, а также установление наиболее эффективного способа улавливания диоксида углерода из побочного продуктового потока путем сравнительного анализа технологических способов извлечения CO_2 из смеси газов.

Установлено максимальное содержание диоксида углерода, которое составило 93,47 % об., что достигается при температуре 860 °С, давлении 2 МПа и объемном соотношении сырья и пара 1:3 (об.) в процессе паровой конверсии метана и при давлении 2 МПа и температуре (300-350) °С в процессе конверсии монооксида углерода.

Таким образом, увеличению концентрации диоксида углерода в отдувочном газе способствует:

- рост температуры в интервале (700-860) °С и соотношения сырья и пара в диапазоне (1:2,5-1:3) (об.) и снижение давления с 2,5 до 2 МПа в процессе паровой конверсии метана;
- увеличение давления в интервале (1,8-2) МПа и уменьшение температуры с 450 до 300 °С в процессе конверсии монооксида углерода.

Установлено, что самым эффективным способом улавливания диоксида углерода из отдувочного газа является хемосорбция водным раствором поташа с получением CO_2 с чистотой (99,5-99,8) % об. Показано, что максимальная степень извлечения углекислоты из отдувочного газа водным раствором поташа, равная 99,95 % масс., достигается при значениях температуры 110 °С и давления 2 МПа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Галдин, В.Д. Диоксид углерода. Свойства и применение / В.Д. Галдин – Омск: ОмГТУ, 2016. – 96 с.
- 2 Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.: Химия, 2000. – 592 с.
- 3 Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 1981. – 742 с.
- 4 Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай. – М.: Высшая школа, 1987. – 526 с.
- 5 Диоксид углерода [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.wikipedia.org/> Диоксид углерода (дата обращения 18.05.2019).
- 6 Диоксид углерода – все про углекислый газ [Электронный ресурс]. – URL: [http://www.tion.ru/Диоксид углерода](http://www.tion.ru/Диоксид_углерода) (дата обращения 18.05.2019).
- 7 Диоксид углерода – свойства, получение, применение [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.neboleem.net/dioksid-ugleroda.php> (дата обращения 18.05.2019).
- 8 Перельман, В.И. Краткий справочник химика / В.И. Перельман. – М.: Химия, 1964. – 622 с.
- 9 Шрайбер, В.М. Из истории исследований парникового эффекта земной атмосферы / В.М. Шрайбер // Междисциплинарный научный и прикладной журнал «Биосфера». – 2013. – Т.5, № 1. – С. 37 – 44.
- 10 Шам, П.И. Влияние углекислого газа атмосферы Земли на потепление климата / П.И. Шам // Вестник Приазовского государственного технического университета. – 2003. – № 13. – С. 89 – 95.
- 11 Углекислый газ в атмосфере Земли [Электронный ресурс]. – URL: [http://www.wikipedia.org/Углекислый газ в атмосфере Земли](http://www.wikipedia.org/Углекислый_газ_в_атмосфере_Земли) (дата обращения 19.05.2019).
- 12 Выбросы углекислого газа [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.fb.ru/article/256506> (дата обращения 19.05.2019).

- 13 Содержание углекислого газа в атмосфере [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.uglekislygaz.ru/dioksid-ugleroda/2019-god-soderzhaniye-co2-v-atmosfere> (дата обращения 19.05.2019).
- 14 Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов. – СПб.: Недра, 2013. – 544 с.: ил.
- 15 Вукалович, М.П. Теплофизические свойства двуокиси углерода / М.П. Вукалович, В.В. Аптунин. – М.: Атомиздат, 1965. – 456 с.
- 16 Варгавтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгавтик. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
- 17 Мищенко, К.В. Краткий справочник физико-химических величин / К.В. Мищенко, А.А. Равдель. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
- 18 Равдель, А.А. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель, А.М. Пономарева. – СПб.: Изд-во «Иван Федоров», 2003. – 240 с.
- 19 Диоксид углерода – свойства, вред, применение [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.vesvnorme.net/dioksid-ugleroda.html> (дата обращения 18.05.2019).
- 20 Диоксид углерода: формула, свойства и область применения [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.syl.ru/article/231214> (дата обращения 18.05.2019).
- 21 Диоксид углерода [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.ru-ecology.info/term/32509> (дата обращения 18.05.2019).
- 22 Майерс, Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. / Р.А. Майерс и др.; под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова – 3-е изд. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с.
- 23 Гайнанова, Л.Ф. 3D проектирование установки для производства технического водорода паровой конверсии метана / Л. Ф. Гайнанова, И.З. Илалдинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 8. – С. 270 – 272.
- 24 Писаренко, Е.В. Анализ и моделирование процесса получения синтез-газа в производстве водорода / Е.В. Писаренко // Успехи в химии и химической

технологии. – 2011. – № 1. – С. 7 – 10.

- 25 Полякова, Т.В. Состояние и перспективы водородной энергетики в России и мире [Электронный ресурс] / Т.В. Полякова // Центр глобальных проблем ИМИ. – 2010. – URL: https://mgimo.ru/files/120132/polyakova_vodorod.pdf (дата обращения 16.06.2019).
- 26 Крылов, О.В. Промышленные методы получения водорода / О.В. Крылов // Катализ в промышленности. – 2017. – № 2. – С. 13 – 29.
- 27 Лapidус, А.Л. Газохимия: Учебное пособие / А.Л. Лapidус, И.А. Голубева, Ф.Г. Жагфаров. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2008. – 450 с.
- 28 Аминов, Р.З. Эффективность производства водорода на основе современных технологий / Р.З. Аминов, А.Н. Байрамов // Энергетика. – 2009. – №1. – С. 128 – 137.
- 29 Дубинин, А.М. Моделирование процесса производства водорода из метана / А.М. Дубинин, В.Г. Тупоногов, И.С. Исконников // Теоретические основы химической технологии. – 2013. – Т. 47, № 6. – С. 634 – 638.
- 30 Chen, W.H. Thermodynamic analysis of hydrogen production from methane via autothermal reforming and partial oxidation followed by water gas shift reaction / W.H. Chen, M.R. Lin, J.J. Lu, Y. Chao, T.S. Leu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35. – P. 1787 – 1797.
- 31 Zhang, L. Effect of preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni - Al₂O₃ catalysts / L. Zhang, X. Wang, B. Tan, U.S. Ozkan // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2009. Vol. 297(1). – P. 26 – 43.
- 32 Данилова, М.М. Никель- и никель-платиносодержащие армированные катализаторы для проведения совмещенных по теплу реакций паровой конверсии метана и окисления водорода / М.М. Данилова, З.А. Сабирова, Н.А. Кузин, В.А. Кириллов, Н.А. Рудина, Э.М. Мороз, А. И. Боронин // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48. – № 1. – С. 121 – 131.
- 33 Катализаторы ПКМ [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.kataliz.ru/>

- product.htm (дата обращения 01.04.2019).
- 34 Cruz-Hernandez, A. NiO-CaO materials as promising catalysts for hydrogen production through carbon dioxide capture and subsequent dry methane reforming / A. Cruz-Hernandez // *Journal of Energy Chemistry*. – 2017. – P. 1 – 6.
 - 35 Ахметов, С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: учебное пособие / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов. – СПб.: Недра, 2006. – 868 с.: ил.
 - 36 Смидович, Е.В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов / Е.В. Смидович. – М.: ИД Альянс, 2011. – 328 с.: ил.
 - 37 Технологический регламент установки получения водорода УПВ-20.
 - 38 Клышников, С.Т. Установка для получения водорода из природного газа и водяного пара / С. Т. Клышников, Б. Г. Кукуй, П. М. Вайсблат, И. С. Максимов, А. Б. Котельников // *Сталь*. – 2010. – № 3. – С. 114 – 116.
 - 39 Цодиков, М.В. Катализатор парового риформинга метана, полученный на основе природных оксидов и устойчивый в среде H_2S : активность, селективность и эволюция наноструктуры / М.В. Цодиков, С.С. Курдюмов, Г.И. Константинов, В.Ю. Мурзин, Ю.В. Максимов, В.Н. Корчак, И.П. Суздаев // *Российские нанотехнологии*. – 2012. – Т. 7, № 9 – 10. – С. 29 – 35.
 - 40 Minette, F. Intrinsic kinetics of steam methane reforming on a thin, nanostructured and adherent Ni coating / F. Minette, M. Lugo-Pimentel, D. Modroukas, A. Davis, R. Gill // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – P. 1 – 52.
 - 41 Варшавский, О.М. Производство и выделение водорода и газов нефтепереработки / О.М. Варшавский и др. – М.: Химия, 1991. – 388 с.
 - 42 Ключевой элемент НПЗ – Водород [Электронный ресурс] – URL: <http://www.tkisrus.com/assets/pdf/brochures/ru/TKIS-Hydrogen-ru.pdf> (дата обращения: 02.04.2019).

- 43 Скобло, А.И. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии / А.И. Скобло, Ю.К. Молоканов, А.И. Владимиров, В.А. Щелкунов. – М.: Недра, 2000. – 678 с.
- 44 Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов / А.Г. Касаткин. – 10-е изд., стереотипное, доработанное. Перепеч. с изд. 1973 г. М.: ООО ТИД «Альянс». – 2004. – 754 с.
- 45 Фармазов, С.А. Оборудование нефтеперерабатывающих предприятий и его эксплуатация / С.А. Фармазов. – М.: Химия, 1978. – 352 с.
- 46 Довжук, Г.Т. Оборудование нефтеперерабатывающих заводов / Г.Т. Довжук, К.Я. Иванец, В.Ф. Анастасьин. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 342 с.
- 47 Кантарович, З.Б. Машины химической промышленности / З.Б. Кантарович. – М.: Машиностроение, 1965. – 414 с.
- 48 Комарова Л.Ф., Кормина Л.А. Инженерные методы защиты окружающей среды. – Барнаул: Изд-во «Алтай», 2000. – 395 с.
- 49 Бусыгина, Н.В. Технология переработки природного газа и газового конденсата / Н.В. Бусыгина, И.Г. Бусыгин. – Оренбург: ИПК «Газпромпечатъ», 2002. – 429 с.
- 50 Бекиров, Т.М. Технология обработки газа и конденсата / Т.М. Бекиров. М.: Недра, 1999. – 595 с.
- 51 Технология переработки природного газа и конденсата: справочник. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. – Ч. 1. – 518 с.
- 52 Очистка газов от диоксида углерода метанолом [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.chem-astu.ru/chair/study/engmet-оос> (дата обращения 05.09.2019).
- 53 Афанасьев, С.В. Современные направления производства и переработки диоксида углерода / С.В. Афанасьев, С.П. Сергеев, В.А. Волков // Химическая техника. – 2016. – № 11. – С. 32 – 41.
- 54 Очистка растворами этаноламинов [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.poisk-ru.ru/s42662t6> (дата обращения 07.09.2019).

- 55 Очистка газов от диоксида углерода горячими растворами поташа [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.vunivere.ru/work43447> (дата обращения 08.09.2019).
- 56 Лавренченко, Г.К. Совершенствование производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода в циклах среднего давления / Г.К. Лавренченко, А.В. Копытин, С.В. Афанасьев // Технические газы. – 2013. – № 2. – С. 60 – 62.
- 57 Никулина, О. Рациональное природопользование: технологии улавливания и захоронения углерода / О. Никулина, И. Кузьминов, Ю. Мильшина, Л. Киселева, Е. Гутарук, В. Пучков // Трендлеттер. – 2017. – № 6. – 4 с.
- 58 Акулов, А.К. Особенности процессов в установках адсорбционного разделения воздуха / А.К. Акулов // Технические газы. – 2007. – № 6. – С. 39 – 42.
- 59 Фомичева, С.А. Разработка нового сорбента углекислого газа на основе силикатов лития / С.А. Фомичева // Труды ТГТУ: сборник научных статей молодых ученых и студентов. – 2006. – Выпуск № 19. – С. 28 – 31.
- 60 Очистка газа методом каталитического гидрирования [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.poisk-ru.ru/s42663t6> (дата обращения 11.09.2019)
- 61 Голосман, Е.З. Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода / Е.З. Голосман, В.Н. Ефремов // Катализ в промышленности. – 2012. – № 5. – С. 36 – 52.
- 62 Мембранный способ очистки газов [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.grasys.ru/producty-podgotovki-gaza> (дата обращения 14.09.2019).
- 63 Бондаренко, В.Л. Мембранное разделение газовых смесей на основе компонентов воздуха / В.Л. Бондаренко, Н.П. Лосяков, Ю.М. Симоненко, А.П. Чуклин, И.Ф. Кузьменко, О.Г. Талакин // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2012. – № 4. – С. 20 – 40.
- 64 Очистка природного газа от CO₂ с помощью мембран [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.igs-generon.ru/co2-removal.html> (дата обращения

15.09.2019).

- 65 Захват углекислого газа с нанотехнологией [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.no-dummy.ru/capture-carbon-dioxide-with-nanotechnology> (дата обращения 12.11.2019).
- 66 Yin, Z. Electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by metal nanocatalysts / Z. Yin, G. Tayhas, R. Palmore, S. Sun // Trends in Chemistry. – 2019. – № 8. – P. 739 – 750.
- 67 Метц, Б. Улавливание и хранение двуокиси углерода: резюме для лиц, определяющих политику и техническое резюме / Б. Метц, О. Дэвидсон, Х. Конинк, М. Лоос, Л. Мейер – ЮНЕП. – 2005. – 58 с.
- 68 Череповицын, А.Е. Целесообразность применения технологий секвестрации CO₂ в России / А.Е. Череповицын, К.И. Сидорова, Н.В. Смирнова // Нефтегазовое дело. – № 5. – 2013. – С. 459 – 473.
- 69 Yoon, Y. Tuning of silver catalyst mesostructure promotes selective carbon dioxide conversion into fuels / Y. Yoon, A.S. Hall, Y. Surensranath // Angewandte Chemie. – 2016. – № 128. – P. 15508 – 15512.
- 70 Гумеров, Ф.М. Перспективы применения диоксида углерода для увеличения нефтеотдачи пластов / Ф.М. Гумеров // Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – 2013. – № 2. – С. 93 – 109.
- 71 Будник В.А. Работа в среде «HYSYS»: методическое пособие по программе подготовки студентов технологических дисциплин / В.А. Будник. – Салават, 2010. – 80 с.
- 72 Адекватность модели [Электронный ресурс]. – URL: http://www.wikipedia.org/adekvatnost_modeli (дата обращения 15.03.2020).
- 73 Адекватность модели [Электронный ресурс]. – URL: http://www.studme.org/163940/informatika/adekvatnost_modeli (дата обращения 15.03.2020).

Приложение А

(обязательное)

Перечень иллюстрационно-графического материала

Перечень демонстрационных материалов ВКР

1 Презентация к ВКР «Исследование процесса получения водорода методом паровой конверсии метана для достижения максимального выхода диоксида углерода» в формате Microsoft PowerPoint.

Перечень рисунков в ВКР

| | Лист |
|---|------|
| Рисунок 1.1 – Принципиальная технологическая схема установки получения водорода УПВ-20..... | 16 |
| Рисунок 1.2 – Схема перевода отдувочного газа через компрессор..... | 18 |
| Рисунок 2.1 – Блок-схема исследования процесса паровой конверсии метана... | 30 |
| Рисунок 2.2 – Блок-схема исследования процесса конверсии монооксида углерода..... | 31 |
| Рисунок 3.1 – Диалоговые окна состава отдувочного газа при а) 700 °С, б) 740 °С, в) 780 °С, г) 820 °С, д) 860 °С..... | 35 |
| Рисунок 3.2 – Диалоговые окна состава отдувочного газа при а) 700 °С, б) 740 °С, в) 780 °С, г) 820 °С, д) 860 °С..... | 36 |
| Рисунок 3.3 – Диалоговые окна состава отдувочного газа при а) 700 °С, б) 740 °С, в) 780 °С, г) 820 °С, д) 860 °С..... | 38 |
| Рисунок 3.4 – Диалоговые окна состава отдувочного газа при а) 700 °С, б) 740 °С, в) 780 °С, г) 820 °С, д) 860 °С..... | 39 |
| Рисунок 3.5 – Диалоговые окна состава отдувочного газа при а) 300 °С, б) 350 °С, в) 400 °С, г) 450 °С..... | 40 |

| | |
|--|----|
| Рисунок 3.6 – Диалоговые окна состава отдувочного газа при а) 300 °С, б) 350 °С, в) 400 °С, г) 450 °С..... | 41 |
| Рисунок 3.7 – Графики зависимости содержания CO ₂ в отдувочном газе от температуры процесса ПКМ при различных режимах..... | 43 |
| Рисунок 3.8 – Графики зависимости содержания CO ₂ в отдувочном газе от температуры конверсии СО при различных давлениях..... | 45 |
| Рисунок 3.9 – Графики зависимости степени извлечения диоксида углерода из отдувочного газа водным раствором поташа от температуры при различных давлениях..... | 52 |
| Рисунок Б.1 – Схема установки очистки газа от диоксида углерода абсорбцией водой..... | 64 |
| Рисунок Б.2 – Схема установки очистки газов от углекислого газа раствором моноэтаноламина..... | 65 |
| Рисунок Б.3 – Принципиальная технологическая схема регенерации насыщенного раствора поташа..... | 66 |
| Рисунок Б.4 – Схема адсорбционной очистки газа от диоксида углерода цеолитом..... | 67 |
| Рисунок Б.5 – Схема разделения смеси газов мембранным способом..... | 67 |
| Рисунок Б.6 – Схема мембранной очистки от диоксида углерода по технологии Generon IGS..... | 68 |
| Рисунок Б.7 – Схема превращений углекислого газа в различные продукты под действием электричества..... | 68 |
| Рисунок В.1 – Схема процесса получения водорода паровой конверсией метана в UnisimDesign..... | 69 |

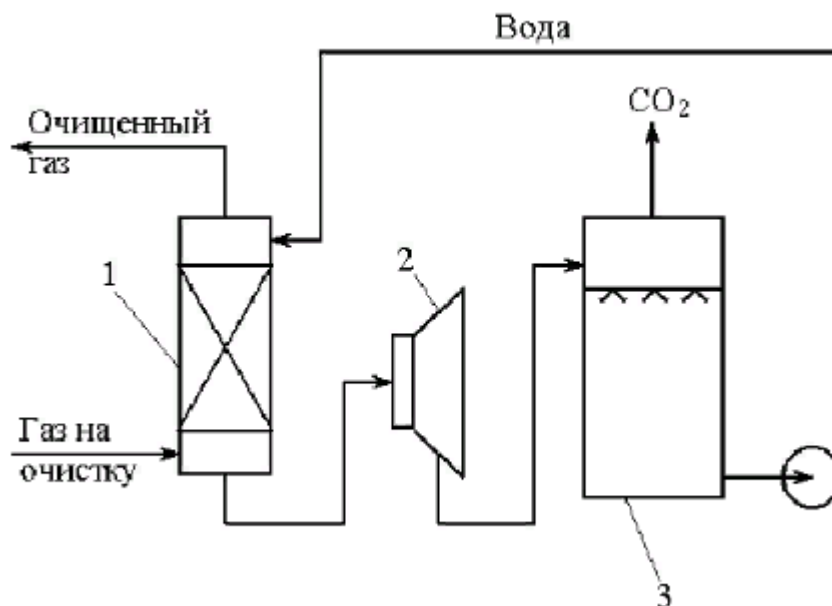
Перечень таблиц в ВКР

| | Лист |
|---|------|
| Таблица 1.1 – Стандартные значения энтальпии и энергии Гиббса веществ процесса получения водорода..... | 10 |
| Таблица 3.1 – Содержание диоксида углерода в отдувочном газе в объемных процентах при различных параметрах процесса ПКМ..... | 42 |
| Таблица 3.2 – Содержание диоксида углерода в отдувочном газе в объемных процентах при различных параметрах процесса конверсии монооксида углерода..... | 44 |
| Таблица 3.3 – Остаточное содержание диоксида углерода в отдувочном газе в массовых процентах при различных параметрах процесса хемосорбции водным раствором поташа..... | 50 |
| Таблица 3.4 – Степень извлечения диоксида углерода в массовых процентах при различных параметрах процесса хемосорбции водным раствором поташа..... | 51 |

Приложение Б

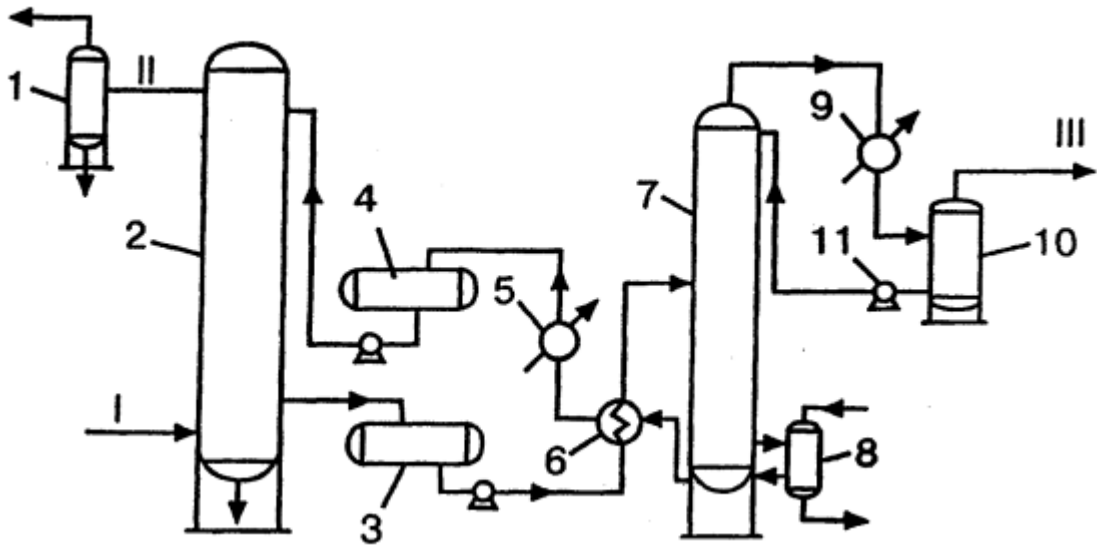
(обязательное)

Схемы способов извлечения диоксида углерода из смеси газов



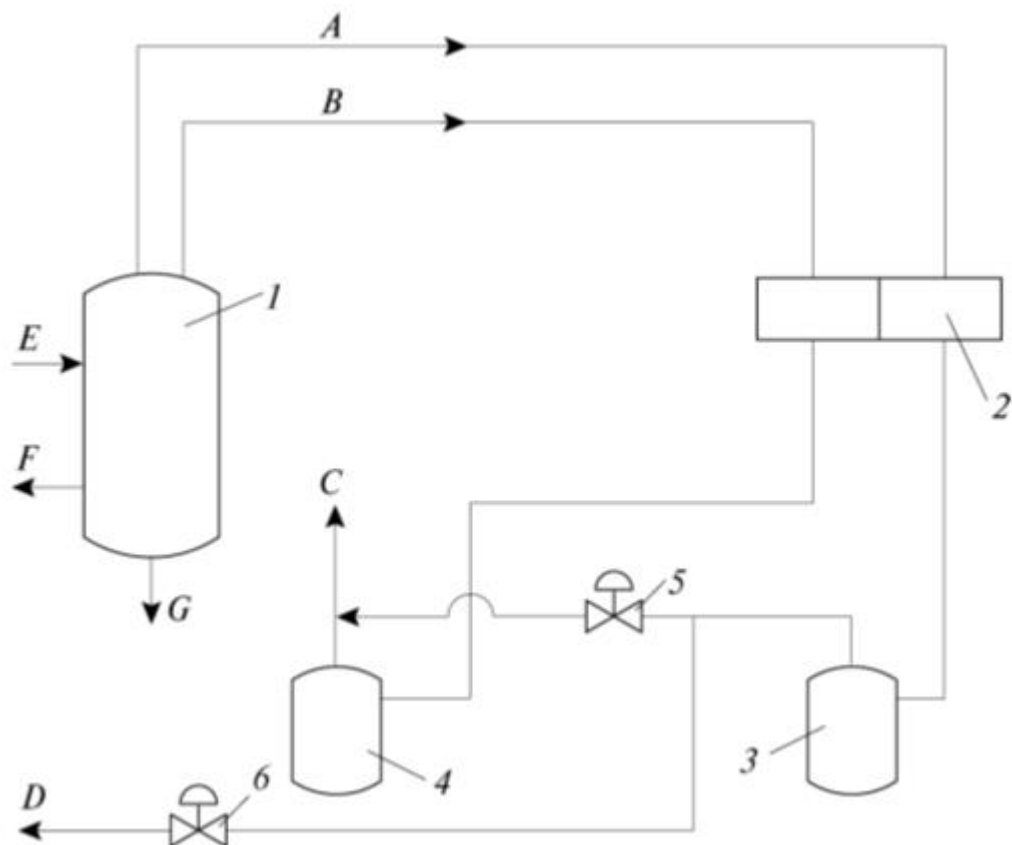
1 – абсорбер; 2 – рекуперационная турбина; 3 – десорбер

Рисунок Б.1 - Схема установки очистки газа от диоксида углерода абсорбцией водой



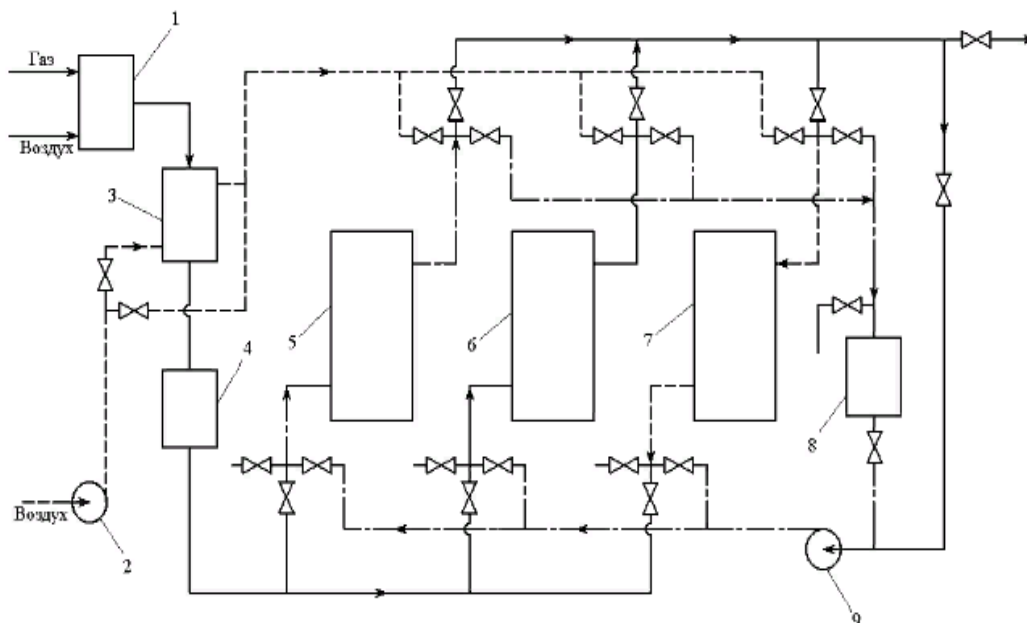
I – сырой газ; II – очищенный газ; III – диоксид углерода; 1, 10 – сепараторы; 2 – абсорбер; 3, 4 – емкости; 5 – холодильник; 6 – теплообменник; 7 – отпарная колонна; 8 – кипятильник; 9 – конденсатор-холодильник; 11 – насос

Рисунок Б.2 - Схема установки очистки газов от углекислого газа раствором моноэтаноламина



1 – регенератор (десорбер); 2 – воздушный холодильник; 3, 4 – сепараторы; 5, 6 – задвижки; А – «чистый» CO_2 ; В – «грязный» CO_2 ; С – «грязный» CO_2 на переработку; D – «чистый» CO_2 к потребителю; E – вход насыщенного диоксидом углерода раствора; F, G – выходы «бедного» и «полубедного» растворов

Рисунок Б.3 - Принципиальная технологическая схема регенерации насыщенного раствора поташа



1 – газогенератор; 2 – вентилятор; 3 – газоздушный теплообменник; 4, 8 – водяные холодильники; 5 – 7 – адсорберы; 9 – циркуляционная газодувка

Рисунок Б.4 - Схема адсорбционной очистки газа от диоксида углерода цеолитом

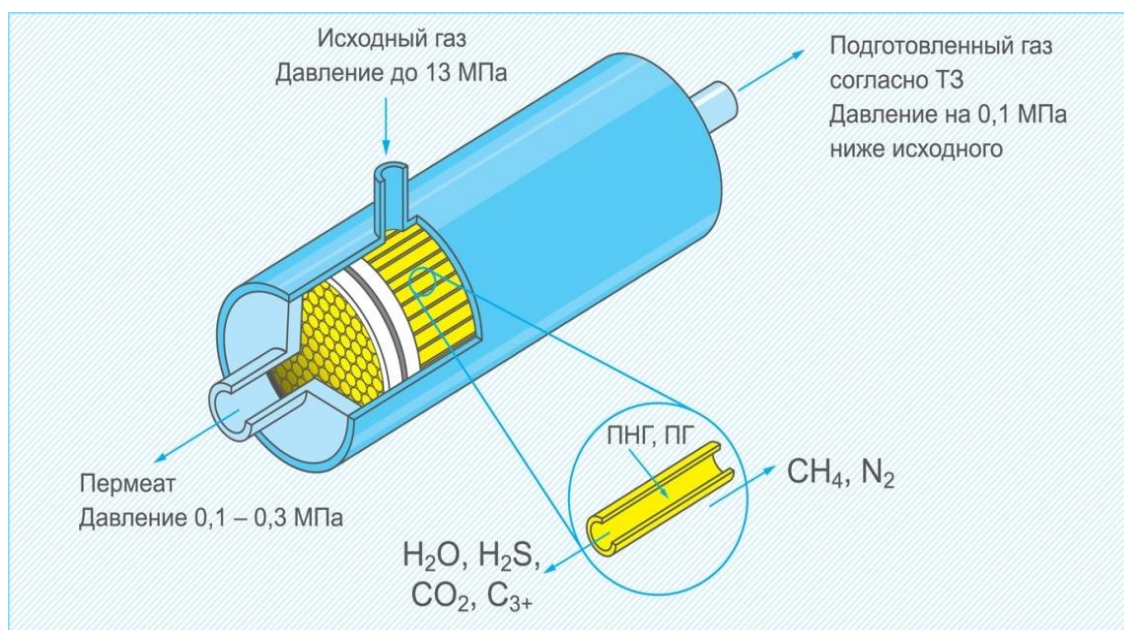


Рисунок Б.5 - Схема разделения смеси газов мембранным способом

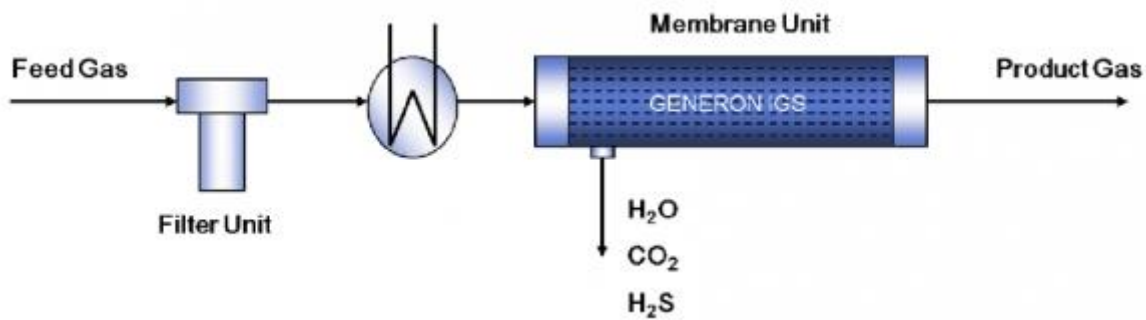


Рисунок Б.6 - Схема мембранной очистки от диоксида углерода по технологии Generon IGS

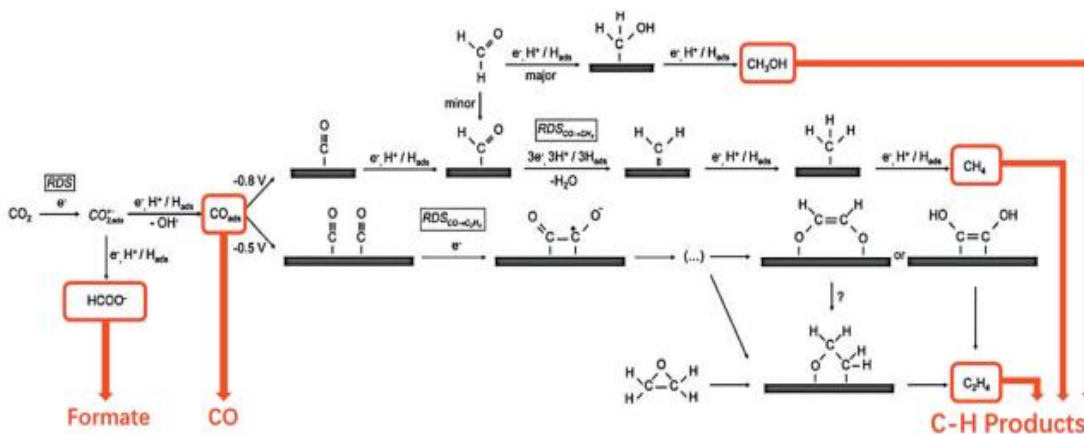
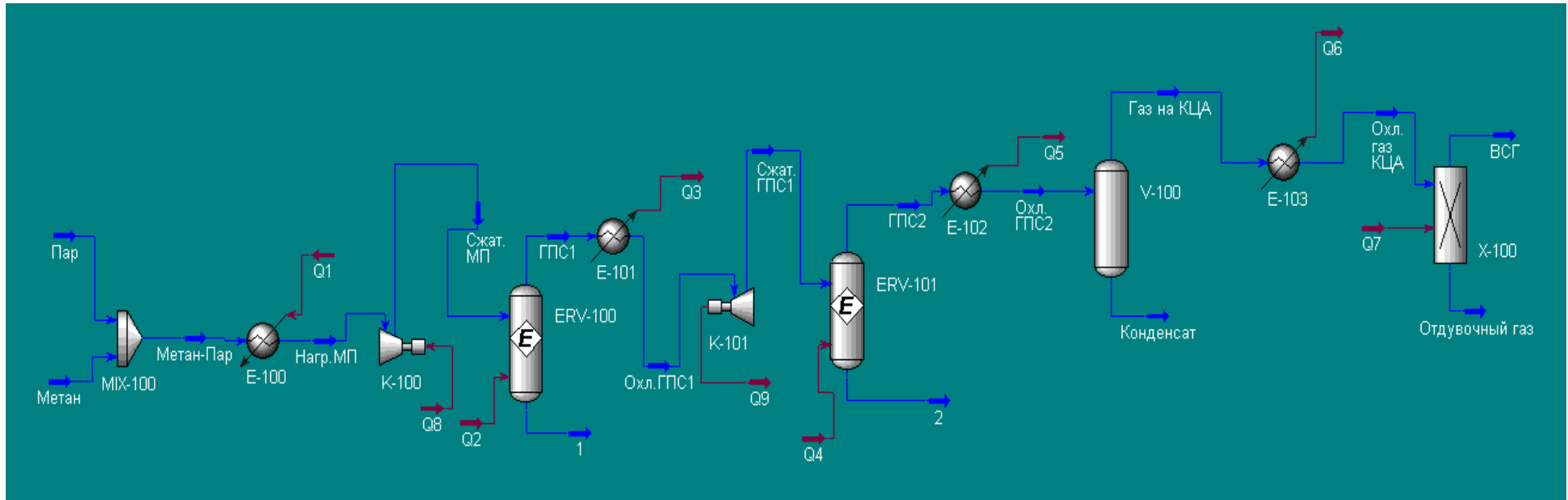


Рисунок Б.7 - Схема превращений углекислого газа в различные продукты под действием электричества

Приложение В

(обязательное)

Схема имитационной модели установки получения водорода



MIX-100 – смеситель, E-100 – нагреватель, K-100 – компрессор, ERV-100 – печь-реактор паровой конверсии метана, E-101, 102, 103 – холодильники, K-101 – детандер, ERV-101 – реактор конверсии CO, V-100 – сепаратор, X-100 – блок короткоцикловой адсорбции (КЦА); Q-1-9 – энергетические потоки

Рисунок В - Схема процесса получения водорода паровой конверсией метана в UnisimDesign