

Міністерство освіти і науки України  
Дніпродзержинський державний технічний університет



**Волошин М.Д., Шестозуб А.Б.,  
Черненко Я.М., Зеленська Л.О.**

## **ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН** **Частина 1. Технологія газів**

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України  
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних  
закладів освіти, що навчаються за спеціальністю  
“Хімічна технологія неорганічних речовин”

Дніпродзержинськ  
2009

УДК 66.01.001.63; 504.06:577.1

Технологія неорганічних речовин. Частина 1. Технологія газів. Навчальний посібник для студентів спеціальності 7.91602 – Хімічна технологія неорганічних речовин / Волошин М.Д., Шестозуб А.Б, Черненко Я.М., Зеленська Л.О. - Дніпродзержинськ: 2009. – 313 с.

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів освіти, що навчаються за спеціальністю “Хімічна технологія неорганічних речовин”

*В навчальному посібнику розглянута сучасна технологія розділення повітря з отриманням технологічного азоту та кисню, інертних газів, каталітична очистка і каталітична конверсія природного газу з очисткою конвертованого газу від оксидів вуглецю та технологія синтезу аміаку. Значну увагу приділено технології отримання водню з коксового газу, вуглеводневих газів нафтопереробки, газифікацією горючих корисних копалин, електролізом води. Посібник може бути використаний при вивченні курсу „Технологія неорганічних речовин”, у курсовому та дипломному проектуванні за фахом „Хімічна технологія неорганічних речовин”.*

Рецензенти:

Мельников Б.І. – канд. техн. наук, професор Українського державного хіміко-технологічного університету,

Астрелін І.М. – д-р техн. наук, професор Національного технічного університету «Київський політехнічний інститут»,

Лобойко О.Я. – д-р техн. наук, професор Харківського національного політехнічного університету „ХПІ”.

Друкується за рішенням Ученої ради Дніпродзержинського державного технічного університету, протокол № 7 від 27 березня 2009 року

ISBN © Волошин М.Д., Шестозуб А.Б., Черненко Я.М.,  
Зеленська Л.О.

## ВСТУП

Актуальність створення даного посібника диктується необхідністю повного забезпечення сучасною спеціальною технічною літературою студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за спеціальністю «Хімічна технологія неорганічних речовин». В останні десятиріччя і роки видано ряд навчальних посібників і монографій із технології неорганічних речовин, однак відсутній навчальний посібник із її першої частини (Технологія газів), що передбачена навчальним планом Міністерства освіти України для цієї спеціальності як обов'язкова дисципліна. Разом з тим настав час дати студентам такий посібник, який би був достатньо стислим, та який би став надійним і простим орієнтиром у пошуках сучасних досягнень із розвитку хімічної технології. Автори даного навчального посібника ставили за мету створити такий посібник, який би охоплював не тільки власне технологію аміаку, а і технології, які використовуються чи можуть бути використані в перспективі для одержання аміачної сировини і інших газів, що мають постійний та зростаючий попит.

Тому посібник містить описи технологій виробництва азоту, кисню, інертних (рідкісних) газів, технології очистки природного газу, одержання синтез-газу і аміаку, водню, різних технологій газифікації твердих палив та розділення коксового газу, технології одержання газів із нафти та нафтопродуктів.

Автори прикладали чимало зусиль щоб, як правило, дати кожному технологію за такою структурою: призначення даного процесу, якість сировини і готових продуктів, теоретичні основи процесу, включаючи хімію, механізм і кінетику, опис найпоширенішої технологічної схеми з параметрами технологічного режиму та основного технологічного обладнання, питання

контролю та автоматичного керування, охорони праці і техніко-економічних показників, напрямки подальшого її розвитку. Автори також враховували ті зміни, які відбуваються в системі вищої освіти України, і, в першу чергу, надання студентам більшого часу для самостійного навчання.

Слід відмітити, що в даному посібнику залишено поза увагою технологічні розрахунки процесів і апаратів, які відносяться до іншого курсу.

Також в даному посібнику немає опису історії виникнення і розвитку технології газів, ролі вітчизняних вчених і спеціалістів промисловості в проектуванні, будівництві і експлуатації технологічних установок тому, що ці питання нещодавно ретельно описано в фундаментальному підручнику «Технологія зв'язаного азоту» Товажнянським Л.Л., Лобойко О.Я., Гринем Г.І. і ін. та в навчальному посібнику Янковського М.А., Демиденка І.М., Мельникова Б.І. і ін. «Технологія аміаку».

При написанні даного навчального посібника основним матеріалом слугували саме ці два вказаних вище джерела, а також численні наукові праці в галузі хімічної технології неорганічних речовин академіка Атрощенко В.І. та його школи. Створення даного посібника стало можливим завдяки накопиченому багаторічному досвіду викладання відповідної дисципліни викладачами кафедри «Технологія неорганічних речовин» Дніпродзержинського державного технічного університету.

## 1. ТЕХНОЛОГІЯ РОЗДІЛЕННЯ ПОВІТРЯ

Розділення повітря призначено для одержання азоту, кисню та інертних газів. Азот слугує сировиною для виробництва аміаку. Зріджений азот застосовується для тонкого очищення водню від CO і CH<sub>4</sub>. Азот застосовується для створення інертної атмосфери в процесах виробництва, зберігання і транспортування продуктів, в хімії та металургії, при добуванні та транспортуванні горючих рідин. Кисень використовується в процесах конверсії природного газу, у технології азотної кислоти, для інтенсифікації металургійних процесів. Аргон застосовується при зварюванні та різанні металів, у виробництві напівпровідників, як наповнювач в світлотехніці, в ядерній техніці. Аргоном, криптоном і ксеноном наповнюють лампи розжарювання. У порівнянні з аргоном криптоном і ксенон забезпечують значно довший термін служби ламп і економію енергії. Лампові трубки, які заповнені неоном, дають сліпуче червоний колір.

### 1.1. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ ТА ГОТОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

Склад сухого атмосферного повітря та температури кипіння його компонентів надано в таблиці 1.1.

*Таблиця 1.1. Склад атмосферного повітря та температури кипіння його компонентів*

Компонент	Об'ємна доля, %	Масова доля, %	Температура кипіння, К
Кисень	20,95	23,15	90,19
Азот	78,09	75,52	77,35

Продовження таблиці 1.1

Компонент	Об'ємна доля, %	Масова доля,	Температура кипіння, К
Аргон	0,93	1,28	87,29
Діоксид вуглецю	0,03	0,046	194,60
Неон	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	27,11
Гелій	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	4,22
Криптон	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	119,80
Ксенон	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	165,05
Водень	$5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	20,39
Метан	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	111,70
Закис азоту	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-3}$	184,60
Озон	$10^{-6} - 10^{-5}$	$10^{-6} - 10^{-5}$	161,25

Видно, що основними компонентами атмосферного повітря є азот і кисень. Вміст аргону не досягає 1 %, а вміст інших інертних газів ще значно менший. Тому технологія одержання інертних газів з атмосферного повітря досить складна і не завжди застосовується. Крім азоту, кисню і інертних газів в складі атмосферного повітря знаходяться пил, волога, діоксид вуглецю, ацетилен. Вміст пилу в повітрі коливається в межах 0,002—0,02 г/м<sup>3</sup>. Вміст вологи в повітрі при його 100 %-му насиченні наведено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2. Вміст вологи в атмосферному повітрі при різній температурі

Температура, К	Вміст вологи, г/м <sup>3</sup>	Температура, К	Вміст вологи, г/м <sup>3</sup>
313	50,91	263	2,31
303	30,21	253	1,01
293	17,22	243	0,44
283	9,30	233	0,117
273	4,89	223	0,038

Одночасно з азотом із повітря виділяють кисень газоподібний і зріджений, в яких вміст основної речовини сягає 98,5—99,5 % в залежності від гатунку. В зрідженому кисні обмежується вміст ацетилену (не більше  $0,3 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ ).

З повітря виділяють аргон технічний і аргон газоподібний марок А, Б, В та аргон спектральної чистоти. В технічному аргоні нормується вміст азоту в межах 12—16 %, вміст кисню дозволяється не більше 0,4 % та двооксиду вуглецю не більше 0,3 % об'єм. В газоподібному аргоні обмежується вміст кисню 0,003—0,005 %, азоту 0,01—0,10 % та вологи не більше  $0,03 \text{ г/м}^3$  при атмосферному тиску. Спектрально чистий аргон не повинен містити кисень та двооксид вуглецю при вмісті азоту не більше як  $0,03 \text{ г/м}^3$ .

Повітря, що використовується для скраплення і подальшого розділення, попередньо повинне бути осушене й очищене від пилу,  $\text{CO}_2$  і інших домішок.

Основні вимоги до якості сировини, матеріалів і готової продукції надані в таблицях 1.3 і 1.4.

**Таблиця 1.3. Вимоги до якості сировини і допоміжних матеріалів, що застосовуються в процесі розділення повітря, та готового кисню**

Компоненти	Вміст, $\text{мг}^*/\text{м}^3$ :	
Атмосферне повітря	ацетилену	не більше 0,5
	метану, етану, етилену, пропану	не більше 10
	вуглеводнів з 5 та більше атомами вуглецю	не більше 0,75
	вуглеводнів із вмістом 3 або 4 атоми вуглецю, крім пропану	не більше 0,6
	вуглеводнів ацетиленового ряду	не більше 0,25

Продовження таблиці 1.3

Компоненти	Вміст, мг <sup>*</sup> /м <sup>3</sup> :	
Силікагель	Насипна щільність, г/дм <sup>3</sup>	не менше 760
	Масова частка зернин 2,8-7,0 мм, %	не менше 94
Вода річкова	Температура, °С	Від 28 до 30
	Завислі, мг/дм <sup>3</sup>	не більше 50
	Жорсткість, мг·екв/дм <sup>3</sup>	не більше 3,0
	рН	від 6 до 9
Конденсат	Жорсткість загальна, мкг·моль/дм <sup>3</sup>	не більше 36,0
Кисень	Вміст кисню, % об'єм.	не менше 94,4

\* розрахунок на вуглець, який міститься в даних сполуках

Таблиця 1.4. Вимоги до якості азоту, виділеного з повітря

Найменування показників, % об'єм.	Норми для марок азоту					
	Звичайної чистоти		Підвищеної чистоти		Технічного	
	1-й	2-й	1-й	2-й	1-й	2-й
Вміст азоту, не менше	99,999	99,996	99,99	99,95	99,6	99,0
Вміст кисню, не більше	0,0005	0,001	0,001	0,05	0,4	1,0
Вміст водяної пари у газоподібному азоті, не більше	0,0007	0,0007	0,0015	0,004	0,009	
Вміст водню, не більше	0,0002	0,001	Не нормується			
Вміст вуглецевих сполук у перерахунку на СН <sub>4</sub> , не більше	0,0003	0,001	Не нормується			



## 1.2. ОСНОВИ РОЗДІЛЕННЯ ПОВІТРЯ ГЛИБОКИМ ОХОЛОДЖЕННЯМ

Глибоким охолодженням прийнято називати зниження температури речовини нижче мінус 100 °С, помірним охолодженням — до температури вище мінус 100 °С. Критична температура, тобто така температура, вище якої речовина не може знаходитися в зрідженому стані, для кисню дорівнює мінус 118,4 °С, а для азоту — мінус 147 °С. Відповідно критичний тиск, тобто тиск пари над рідиною при цій температурі, для кисню дорівнює 5,01 МПа, а для азоту — 3,35 МПа.

Таким чином, щоб виділити азот і кисень методом низькотемпературного розділення, необхідно одержати скраплене повітря.

Якщо при постійній температурі  $T_1$  стискати який-небудь реальний газ від початкового тиску  $P_1$  до тиску  $P_2$ , а потім понизити його тиск до  $P_1$  шляхом дроселювання, тобто пропускаючи газ через пристрій, що створює опір (наприклад, через діафрагму чи вентиль) без здійснення зовнішньої роботи і без теплообміну з зовнішнім середовищем, то кінцева температура  $T_2$  може бути вищою, рівною чи нижчою від початкової температури  $T_1$  (ефект Джоуля-Томсона). При дроселюванні ідеального газу температура залишається постійною.

При дроселюванні повітря від початкового тиску 20—30 МПа до атмосферного чи до якого-небудь проміжного тиску спостерігається зниження температури газу.

В таблиці 1.5 показано, що чим нижча початкова температура і вищий тиск, тим більше знижується температура  $\Delta t$  повітря при його дроселюванні до атмосферного тиску.

**Таблиця 1.5. Дросельний ефект (перепад температури  $\Delta t$ , °C) при розширенні повітря**

Початкова температура, °C	Початковий тиск, МПа			
	5,0	10,0	15,0	20,0
+30	10,3	20,0	27,3	34,0
-50	21,9	43,8	61,2	72,7

Використовувати тільки дроселювання попередньо стиснутого повітря для його зрідження технічно не представляється можливим, тому що для цього необхідно стиснути повітря до дуже високого тиску (45000 МПа), через те в техніці принцип дроселювання поєднується з теплообміном.

З наведених даних видно, що дросель-ефект повітря  $\Delta t$  пропорційний різниці тисків до і після дроселювання ( $P_2 - P_1$ ). Відомо, що витрата енергії на стиснення повітря при ізотермічних умовах пропорційна величині  $\lg(P_2/P_1)$ . Можна вважати, що дросель-ефект при дроселюванні від 20 МПа до атмосферного тиску в 2 рази вище дросель-ефекту при дроселюванні від 10 МПа, а витрата енергії вища лише на 15 %. Тому для одержання холоду доцільно використовувати дроселювання від вищого тиску. У техніці початковий тиск дроселювання складає близько 20 МПа. Застосування більших тисків ускладнює і здорожує компресорні агрегати.

Можливий і інший процес одержання глибокого холоду, а саме: розширення попередньо стиснутого в ізотермічних умовах газу зі здійсненням зовнішньої роботи. Розширення протікає в адіабатичних умовах, тобто без теплообміну з навколишнім середовищем у поршневій чи турбінній машині, які називають відповідно поршневим чи турбінним детандером. Холодильний ефект, що створюється детандером, у кілька разів вищий, ніж ефект, одержуваний при дроселюванні. Поршневі де-

тандери використовуються у агрегатах розділення повітря невеликої продуктивності, а турбодетандери — в агрегатах високої продуктивності. Однак експлуатація детандерів, особливо поршневих, при низьких температурах складніша, тому в промисловості використовуються агрегати як із дросель-ефектом, так і зі здійсненням зовнішньої роботи.

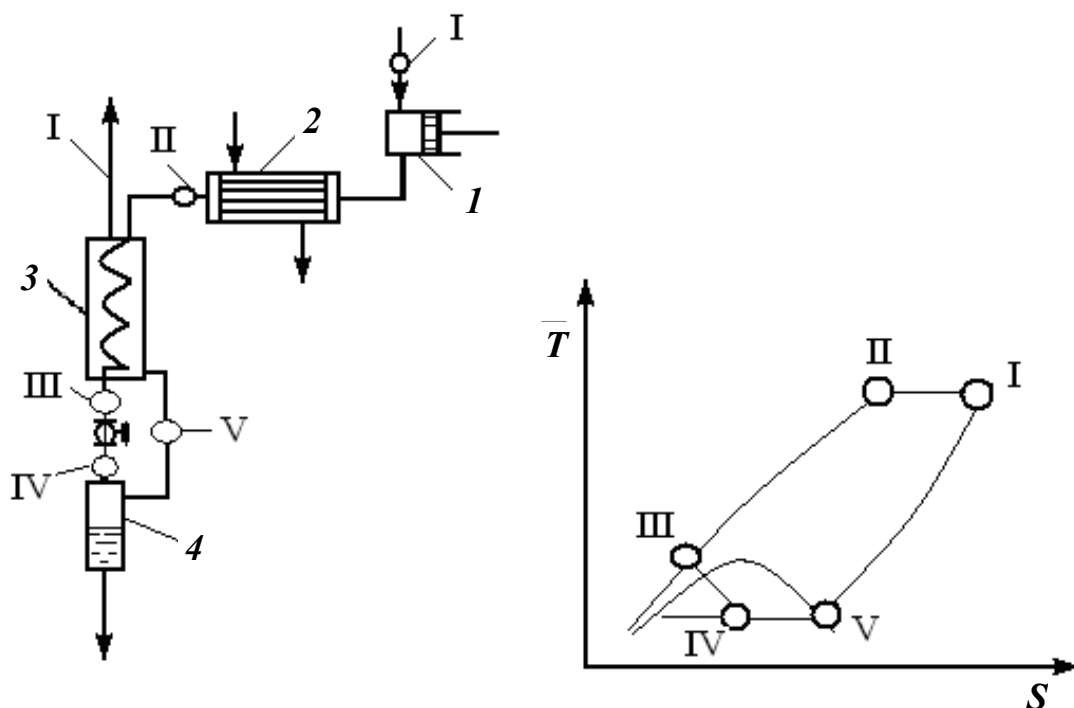


Рисунок 1.1. Цикл з одноразовим дроселюванням: 1 — компресор; 2 — холодильник; 3 — теплообмінник, 4 — збірник; I—II — стиснення й охолодження повітря; II—III — охолодження повітря в теплообміннику; III—IV — дроселювання повітря; IV—V — відділення зрідженого повітря; V—I — нагрів в теплообміннику повітря, яке дроселюється

В циклі з використанням ефекту однократного дроселювання, (рисунок 1.1) повітря стискається в поршневому компресорі 1 до тиску  $P_2$  і охолоджується водою в холодильнику 2 до температури  $T_1$  (лінія I—II), а в теплообміннику 3 — до температури  $T_2$  (лінія II—III). Потім воно дроселюється до тиску

$P_1$ , охолоджуючись при цьому до температури зрідження  $T_3$  (лінія III—IV). Рідке повітря відокремлюється в збірнику 4, а розширене повітря нагрівається в теплообміннику 3 до початкової температури  $T_1$  (лінія V—I). Цей цикл може бути удосконалений запровадженням дешевого аміачного охолодження повітря до мінус 45 °С, а також стисненням частини повітря до тиску 12—20 МПа, при якому досягається досить високий ефект дроселювання, і стисненням іншої частини повітря до мінімально можливого тиску, рівного 0,6 МПа.

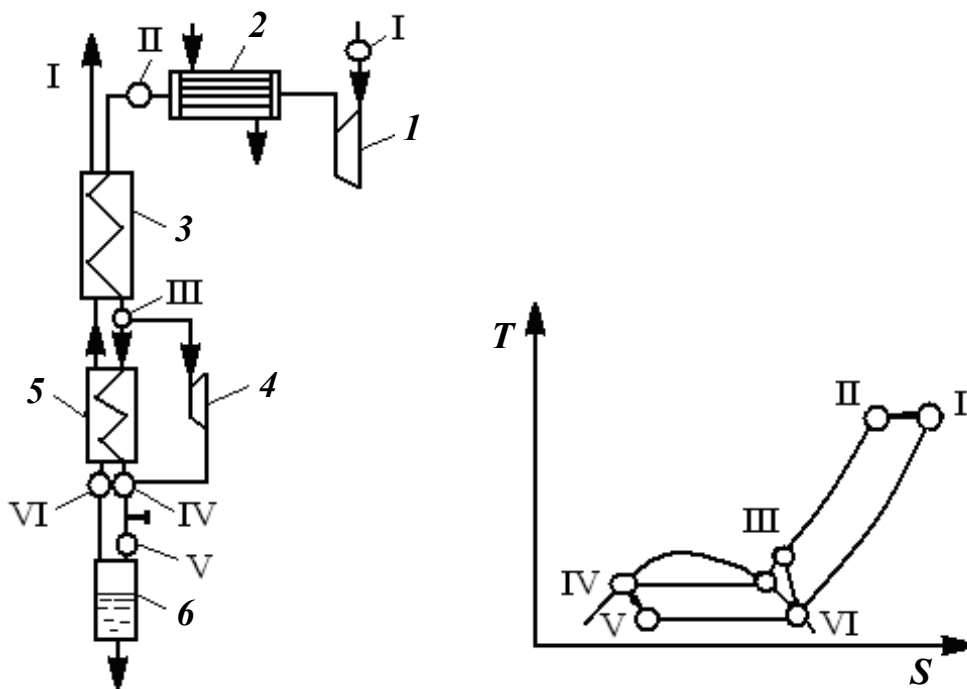


Рисунок 1.2. Цикл низького тиску з турбодетандером: 1 — турбокомпресор; 2 — холодильник; 3 — теплообмінник; 4 — турбодетандер; 5 — конденсатор; 6 — збірник; I—II — стиснення й охолодження повітря; II—III — охолодження повітря в теплообміннику; III—IV охолодження і скраплення повітря в конденсаторі; IV—V — дроселювання зрідженого повітря; V—VI — охолодження повітря в турбодетандері; VI—I — нагрівання повітря в конденсаторі і теплообміннику

В циклі низького тиску з турбодетандером (цикл Капиці) повітря стискується турбокомпресором 1 (рисунок 1.2) від тис-

ку  $P_1$ , близького до атмосферного, до тиску  $P_2$ , рівного 0,5—0,6 МПа, проходить водяний холодильник 2 (лінія I—II), охолоджується в теплообміннику-регенераторі (лінія II—III) і розділяється на два потоки: більша його частина (90 %) розширюється в турбодетандері 4 до тиску 0,13 МПа, охолоджуючись при цьому до температури, близької до температури зрідження (лінія III—VI), а потім віддає свій холод в конденсаторі 5 і теплообміннику 3 (лінія VI—I).

Менша частина повітря в конденсаторі 5 охолоджується і скраплюється (лінія III—IV). Потім зріджене повітря дроселюється до 0,13 МПа зі зниженням температури; при цьому частина рідини випаровується (лінія IV—V), рідина і пари розділяються в збірнику 6. Зріджене повітря виводиться із сепаратора для наступного розділення його на кисень і азот. Пари холодного повітря надходять у конденсатор 5, змішуються з основним потоком повітря (лінія V—VI) і віддають свій холод у конденсаторі 5 і теплообміннику 3 потоку стиснутого повітря, що надходить на скраплення.

Цей цикл включає отримання холоду шляхом розширення приблизно 90 % усього повітря, що переробляється у детандерах. В ньому застосовуються замість поршневих машин турбокомпресор і турбодетандер з високим к. к. д. і використовуються регенератори як теплообмінники. Тому він є найприйнятнішим для потужних установок розділення повітря і знайшов широке застосування.

З метою спрощення будемо розглядати зріджене повітря як подвійну (бінарну) суміш  $N_2$  і  $O_2$ , враховуючи при цьому, що азот і кисень взаємно розчинні у всіх співвідношеннях. Оскільки при атмосферному тиску кисень кипить при мінус 182,81 °С, а азот — при мінус 195,61 °С, то азот є низькокиплячим компонентом, а кисень — висококиплячим. Відомо, що температура

кипіння суміші при даному тиску залежить від її складу і тим нижча, чим більше в суміші низькокиплячої речовини. Так пара, що знаходиться в рівновазі з рідиною, завжди містить більше низькокиплячої речовини, ніж рідина.

Розглянемо залежність температури кипіння від складу суміші кисню з азотом (рисунок 1.3). По осі ординат діаграми відкладені температури, а по осі абсцис вправо частки азоту в суміші. На нижній кривій зазначені концентрації азоту в рідині, а на верхній — концентрації азоту в парі, що знаходиться в рівновазі з рідиною.

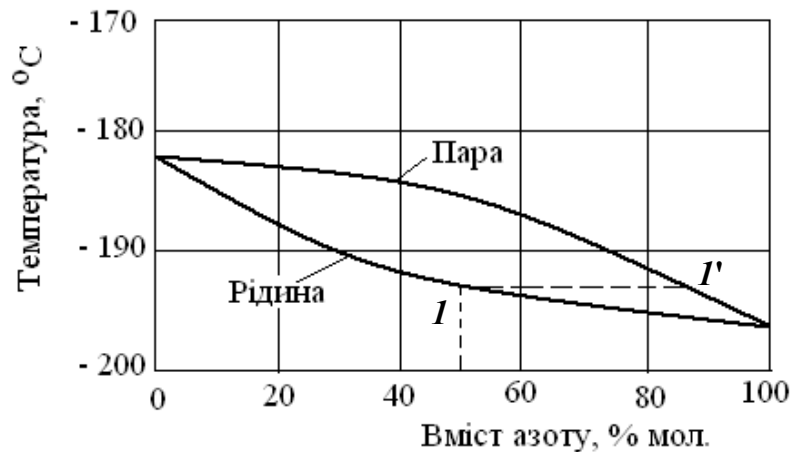


Рисунок 1.3. Діаграма рівноваги в системі  $N_2$ — $O_2$  при атмосферному тиску:  $I$  — вміст азоту в рідині;  $I'$  — вміст азоту в парах

Так, точці  $I$  на кривій рідини відповідає рівноважна концентрація в парах, рівна  $I'$ , причому концентрація азоту в парах значно вища, ніж у рідині. При конденсації пари повітря при атмосферному тиску перші краплі рідини будуть містити близько 50 % кисню. Чим вище тиск, тим менша різниця складу між рідиною і паром (рисунок 1.4).

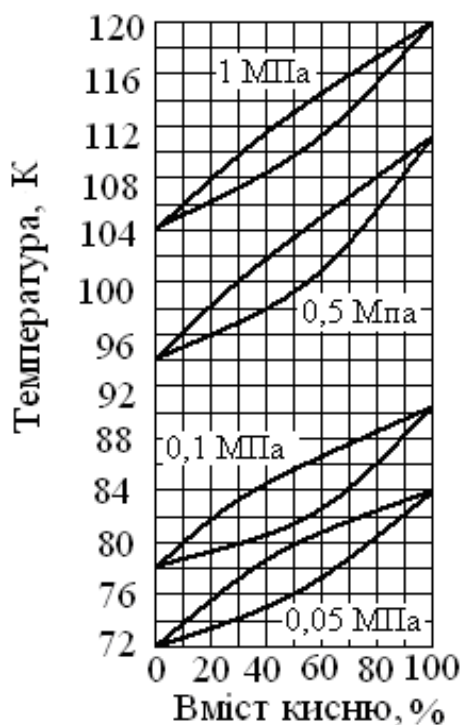


Рисунок 1.4. Рівноважний склад пари і рідини для суміші кисню і азоту, які киплять під різним тиском

Ця різниця зникає при досягненні критичних температур. Отже, процес розділення повітря на азот і кисень доцільно вести при зниженому тиску. Шляхом однократної конденсації не можна досягти повного розділення повітря з отриманням досить чистих азоту і кисню. Тому в техніці застосовують процес багаторазового випаровування і конденсації — процес ректифікації, при якому пари поступово збагачуються легкокиплячим компонентом — азотом, а рідина — киснем.

На рис. 1.5 показана схема колони однократної ректифікації. Вертикальна ректифікаційна колона має внизу випарник 1, а вгорі — конденсатор 3. По висоті колони розташовані тарілки 2. У середину колони надходить зріджене повітря. Рідина перетікає тарілками вниз, а пари протитечією піднімаються догори, барботуючи через шари рідини на тарілках. Температура пари в нижній частині колони, що підтримується випарником 1, відповідає температурі кипіння кисню, а температура рідини у верхній частині апарата, створювана конденсатором 3 дорівнює температурі конденсації азоту. Пари, піднімаючись нагору, в результаті контакту з рідиною відповідно охолоджуються, а рідина нагрівається.

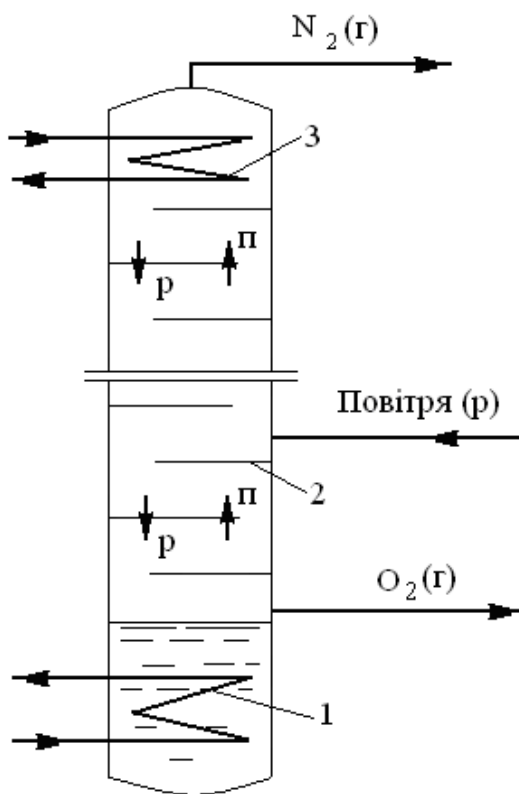


Рисунок 1.5. Схема колони однократної ректифікації: 1 — випарник; 2 — тарілки; 3 — конденсатор

В результаті контакту двох фаз і теплообміну безупинно змінюється склад пари та рідини. Пара збагачується азотом, а рідина киснем, що дозволяє досить повно розділити зріджене повітря на кисень і азот, які залишають колону відповідно знизу та зверху.

Для отримання чистіших продуктів застосовується дворазова ректифікація, яку проводять під тиском 0,55—0,65 МПа (нижня колона) і 0,13—0,14 МПа (верхня колона). Схема колони двократної ректифікації наведена на рис. 1.6. Апарат

складається із нижньої колони 1, конденсатора 7 та верхньої колони 8. Стиснене повітря поступає в змійовик нижньої частини колони 2, де збирається збагачене киснем скраплене повітря. Це повітря дроселюється на відповідну тарілку верхньої колони 8.

Пара піднімається крізь тарілки нижньої колони 1 до конденсатора 7 збагачуючись азотом, рідина, що стікає тарілками, збагачується киснем. Газоподібний азот конденсується в конденсаторі 7 за рахунок холоду випаровування скрапленого кисню, отриманого в верхній колоні 8.



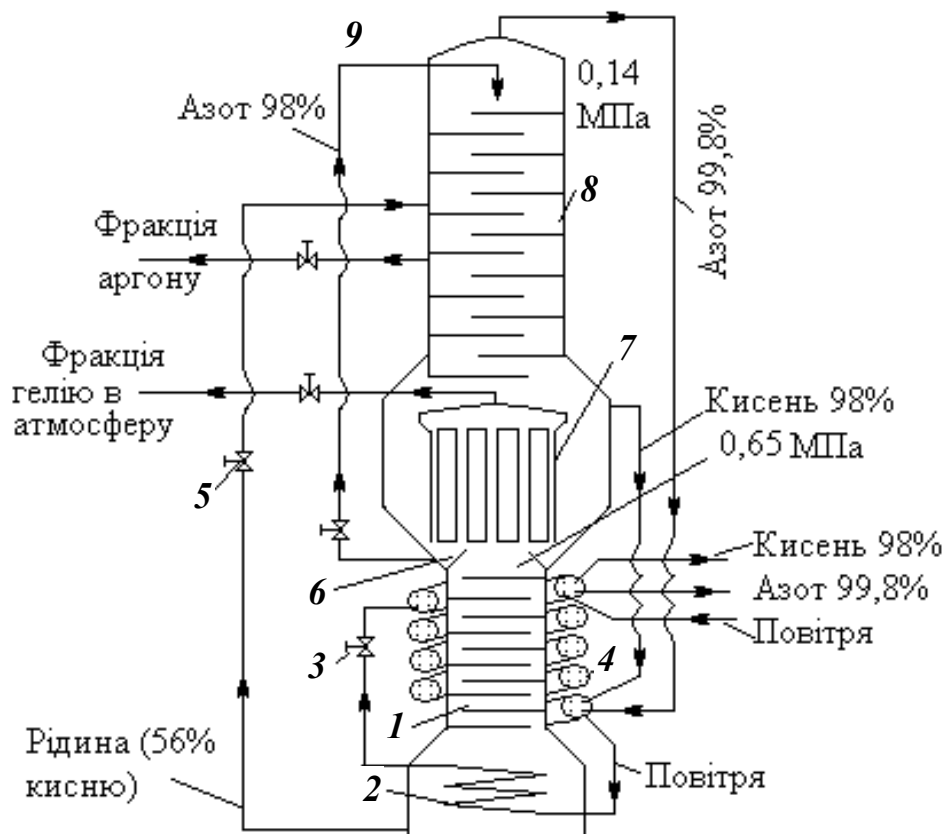


Рисунок 1.6. Схема колони двократної ректифікації: 1 — нижня ректифікаційна колона; 2 — змійовик для стиснутого повітря; 3 — дросельний вентиль; 4 — спіральний теплообмінник; 5 — регулюючий вентиль для зрідженого кисню; 6 — жолоб (кишеня) для азоту; 7 — конденсатор; 8 — верхня ректифікаційна колона; 9 — трубопровід для зрідженого азоту

Азот стікає як флегма в нижню колону й частково попадає в кишені 6 конденсатора 7, звідки дроселюється на зрошення верхньої колони. Збагачене повітря, що потрапляє в середню частину верхньої колони, ректифікується — кисень стікає в конденсатор 7, випаровується та виводиться з простору над конденсатором, а газоподібний азот відводиться із верху колони 8. Зазвичай в нижніх колонах встановлюють 24—36 сітчастих тарілок, а в верхніх — 36—58. В сучасних агрегатах великої продуктивності верхню та нижню колони виконують як окремі апарати.

### 1.3. УСТАНОВКИ РОЗДІЛЕННЯ ПОВІТРЯ ГЛИБОКИМ ОХОЛОДЖЕННЯМ

Установки розділення повітря (УРП) глибоким охолодженням наразі достатньо поширені в різних галузях промисловості. Відомо більше 30 типів установок розділення повітря кріогенним методом. Характеристики основних із них наведені в таблицях 1.6 та 1.7. В умовних позначеннях установок розділення повітря літери означають наступне: А — азот, А<sub>р</sub> — азот зріджений, А<sub>рг</sub> — аргон, А<sub>ргр</sub> — аргон зріджений, К — кисень технічний, К<sub>р</sub> — кисень зріджений, К<sub>т</sub> — кисень технологічний.

*Таблиця 1.6. Потужність і витрати енергії на установках розділення повітря кріогенним методом*

Тип установки	Потужність за повітрям, м <sup>3</sup> /год	Тиск повітря, МПа	Витрати енергії на одиницю продукції, кВт/м <sup>3</sup>
К <sub>т</sub> -70	350000	0,625	0,403
К <sub>т</sub> А-35	180000	0,610	0,405
К <sub>т</sub> К-35-3	180000	0,615	0,410
КА-32	180000	0,646	0,460
КАА <sub>р</sub> -32	180000	0,610	0,351
КА <sub>р</sub> -30	180000	0,650	0,480
КА <sub>р</sub> -15	85000	0,620	0,443
КАА <sub>р</sub> -15	85000	0,630	0,447
АК <sub>т</sub> -30	85000	0,615	0,383
АК <sub>т</sub> -17-1	84500	0,600	0,479
К <sub>т</sub> А-12-3	68000	0,600	0,429
АК <sub>т</sub> -16-2	48500	0,600	0,540
К <sub>т</sub> К-12	66200	0,600	0,432
К <sub>т</sub> -12	66200	0,600	0,432
АК <sub>т</sub> -15	43000	0,540	
КА-5	31500	0,600	0,450
К <sub>т</sub> -5	27000	0,650	-
А-8-1	24000	0,620	0,219*

Примітка: \* — витрати енергії на 1 м<sup>3</sup> N<sub>2</sub>

Таблиця 1.7. Виробництво продуктів на установках розділення повітря, м<sup>3</sup>/год

Тип установки	Кисень			Азот чистий			Аргон зріджений (99,99 % Ar)	Криптоно-ксенонова суміш	Неоно-гелієва суміш
	технологічний	технічний	технічний зріджений	високого тиску	газоподібний	зріджений			
К <sub>Т</sub> -70	66000	-	5050	-	30000*	50,0	-	0,260	3,820
К <sub>Т</sub> А-35	34500	-	1500	-	22000	1900	-	-	
К <sub>Т</sub> К-35-3	24200	11300	670	300	10000*	50	-	0,143	1,500
КА-32	-	30000	1130	-	22000	730	-		
КАА <sub>р</sub> -32	-	30425	1350	-	35530	-	787	0,150	-
КА <sub>р</sub> -30	-	29850	370	300	-	200	350	0,150	1,600
КА-15	-	15500	-	-	16000	-	-	-	-
КАА <sub>р</sub> -15	-	15500	-	-	16000	-	300	-	-
АК <sub>Т</sub> -30	17500	-	-	-	30000	600	-	-	
АК <sub>Т</sub> -17-1	16000	150	-	-	17000	-		-	0,700
К <sub>Т</sub> А-12-3	13000	300	-		500	-	-	0,050	0,550
АК <sub>Т</sub> -16-2	8850	150	-	-	16000	-	-	-	0,400
К <sub>Т</sub> К-12	9000	3500	-	-	500	-	-	0,050	0,550
К <sub>Т</sub> -12	11500	300	-	-	500	-	-	0,050	0,550
АК <sub>Т</sub> -15	7840	160	-	-	15000	-			-
КА-5	-	5300	-	150	15000	-	-	-	0,882
К <sub>Т</sub> -5	5000	200	-	-	400	-	-	0,020	-
А-8-1	-	-	60	100	8200	60	-	-	-
А-6-I		-	-	100	5465	116,5	-	-	-

Примітка: \* — азот має чистоту 99 %.

#### 1.4. ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА УСТАНОВКИ РОЗДІЛЕННЯ ПОВІТРЯ КТ-70

Установа КТ-70 перероблює 350 тис. м<sup>3</sup>/год повітря. Вона видає 66000 м<sup>3</sup>/год технологічного кисню (95 % O<sub>2</sub>), 5050 кг/год зрідженого технічного кисню, 30000 м<sup>3</sup>/год газоподібного азоту (99 % N<sub>2</sub>). На цій установці також виробляють криптоно-ксеноновий концентрат і неоно-гелієву суміш.

Технологічна схема установки зображена на рисунку 1.7. Повітря після очищення від пилу стискають в турбокомпресорах, охолоджують в холодильниках і подають у систему азотоводяного охолодження 1. Після скрубера 1 його спрямовують в азотні 2 і кисневі 3 регенератори, де охолоджують до мінус 172 °С, очищують від вологи та СО<sub>2</sub>.

Потім повітря подають у відмивну колону 21, на її тарілках воно контактує з кубовою рідиною (із вмістом кисню близько 35 %), циркуляцію якої забезпечує насос 23. У відмивній колоні вилучають залишки СО<sub>2</sub> і вуглеводнів, а їх десорбція із кубової рідини відбувається в абсорбері 22.

Після відмивної колони 21 одну частину повітря подають на розділення в нижню колону 20, а другу частину змішують з «петлевим» потоком і при мінус 146 °С спрямовують у турбодетандер 5, де воно розширюється від 0,615 до 0,105 МПа з виконанням зовнішньої роботи. Після турбодетандера повітря подають у середню частину верхньої колони 7 вище подачі кубової рідини. У нижній частині верхньої колони вміст кисню в парах досягає 96 %, кисень частково відводиться у вигляді продукту в кисневі регенератори 3 через підігрівач 18. Із верхньої частини нижньої колони 20 пари азоту надходять у конденсатор, де конденсуються, утворюючи азотну флегму. Частина зрідженого азоту йде на зрошення тарілок нижньої колони 20, а

частина зі збірника флегми нижньої колони через переохолоджувач 6 — на зрошення верхньої колони 7.

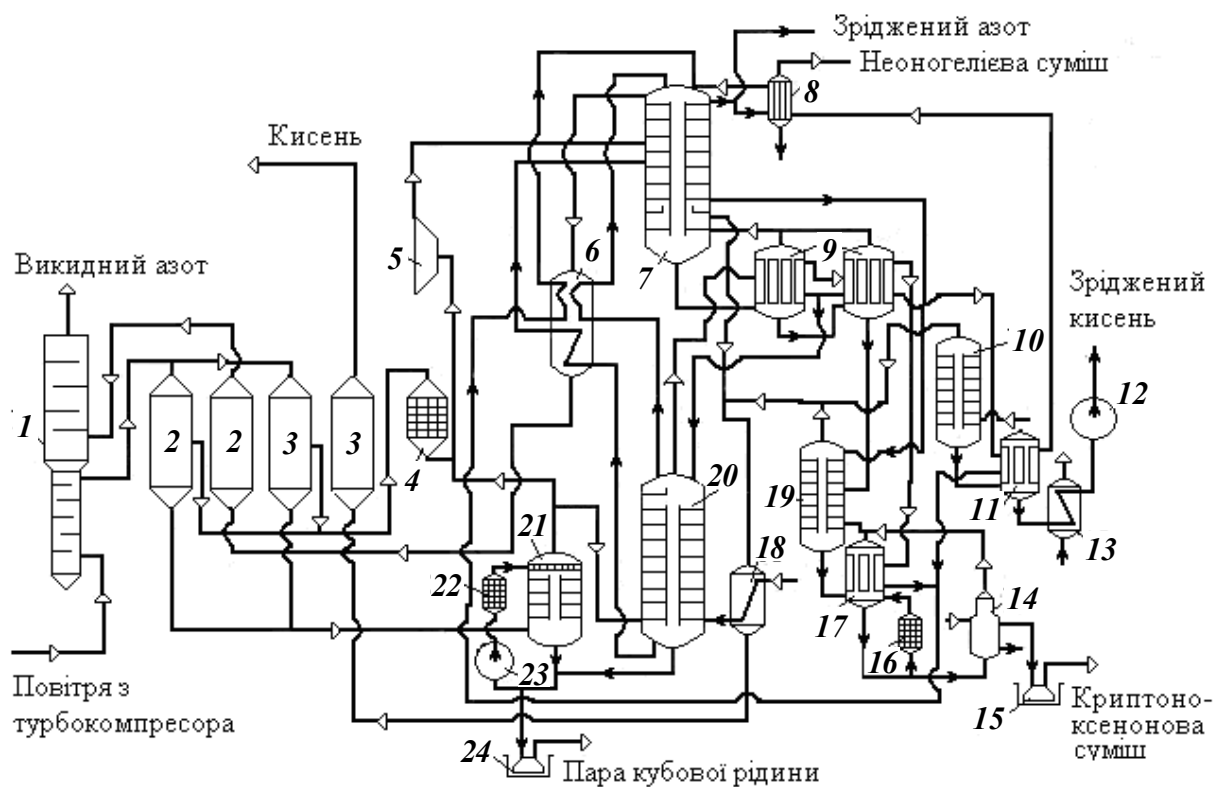


Рисунок 1.7. Принципова технологічна схема УРП Кт-70: 1 — система азотоводного охолодження (чотири скрубери); 2 — азотні регенератори (8 шт.); 3 — кисневі регенератори (2 шт.); 4 — газофазний адсорбер "петлевого" потоку (12 шт.); 5 — турбодетандери (2 шт.); 6 — переохолоджувачі (2 шт.); 7 — верхня колона; 8 — дефлегматор; 9 — основні конденсатори-випарники (6 шт.); 10 — колона технічного кисню; 11 — конденсатор-випарник колони технічного кисню; 12 — відцентровий насос; 13 — переохолоджувач зрідженого кисню — випарник азоту; 14 — конденсатор повітря — випарник кисню; 15 — випарник криптоно-кисевої суміші; 16 — рідиннофазний адсорбер на потоці зрідженого технічного кисню; 17 — випарник криптонової колони; 18 — підігрівач (кисню) — конденсатор (повітря); 19 — криптонова колона; 20 — нижня колона; 21 — відмивна колона; 22 — рідиннофазний адсорбер на потоці кубової рідини (2 шт.); 23 — відцентрований насос кубової рідини (2 шт.); 24 — випарник кубової рідини

Для одержання технічного кисню частину зрідженого кисню (96 % O<sub>2</sub>) відбирають із верхньої колони 7 і направляють в колону технічного кисню 10, в якій його концентрація підвищується до 99,5 %. Зріджений технічний кисень після конденсатора-випарника 11 переохолоджують киплячим азотом у переохолоджувачі 13 і насосом 12 подають споживачеві.

Криптоно-ксеноновий концентрат вилучають із зрідженого кисню (96 % O<sub>2</sub>) в криптоновій колоні 19, в яку подають концентрованіший зріджений кисень із конденсатора-випарника 9. Концентровану криптоноксенонову суміш подають у випарники 14, 15, де вона випаровується.

Неоно-гелієву суміш, яка містить 40 % Ne+He, відводять із конденсатора-випарника 11 в дефлегматор 8 і у вигляді «сирого» продукту направляють споживачеві.

У міжтрубний простір дефлегматора 8 дроселюють зріджений азот зі збірника флегми верхньої колони 7. Зріджений азот у вигляді продукту відводять із цього збірника.

Потік газоподібного азоту із верхньої колони 7 проходить переохолоджувач 6, потім азотні регенератори 2 і надходить у скруббер 1.

## 1.5. ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА УСТАНОВКИ АКТ-15

На рисунку 1.8 зображена спрощена технологічна схема установки АКТ-15, продуктивність якої 15 тис. м<sup>3</sup>/год азоту концентрацією 99,998 %, і 7,84 тис. м<sup>3</sup>/год кисню концентрацією 95 %. На установку надходить 43000 м<sup>3</sup>/год повітря, стиснутого турбокомпресорами до 0,62 МПа (зазначені обсяги газів приведені до нормальних умов, тобто до 25 °С та 100 кПа). Стиснене повітря надходить на охолодження в два паралельно працюючі регенератори 1 і 2.

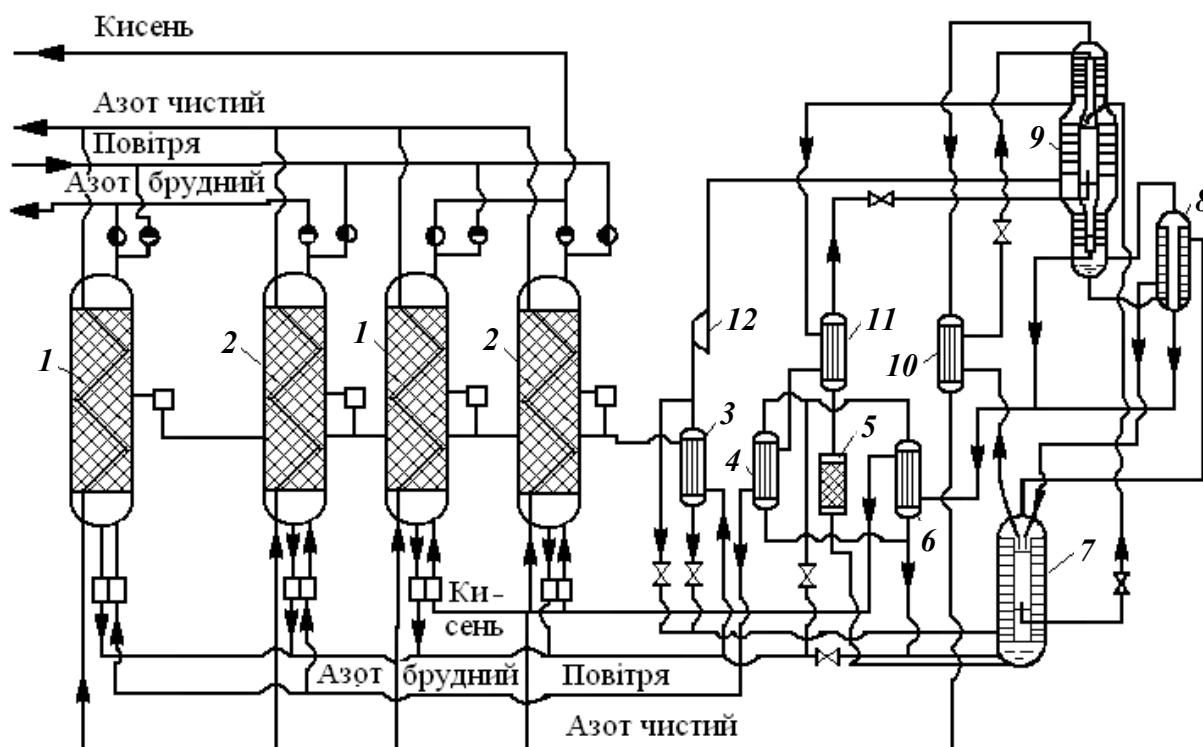


Рисунок 1.8. Схема установки АКТ-15: 1, 2 — регенератори; 3 — виморожувач; 4, 6 — відповідно підігрівник азоту і кисню; 5 — силікагелевий адсорбер; 7 — нижня колона; 8 — конденсатор-випарник; 9 — верхня колона; 10 — переохолоджувач зрідженого азоту; 11 — теплообмінник; 12 — турбодетандер

Усього в установці чотири регенератори, двома проходить повітря на розділення, іншими двома йдуть відповідно холодні азот і кисень. Через кожні 9—12 хв. регенератори переключаються й тоді повітря проходить через ті два регенератори, які перед цим охолоджувалися холодними потоками азоту і кисню, а на охолодження перших двох регенераторів роздільними потоками йдуть холодні азот і кисень.

На насадці регенераторів стиснене повітря охолоджується до мінус 172 °С, при цьому виморожуються волога та двооксид вуглецю, а насадка регенераторів трохи нагрівається. Потік кисню переключається через 6 хв. після переключення потоку

азоту, тобто в момент переключення регенераторів зберігається подача газу.

Для надійного очищення повітря від  $\text{CO}_2$  необхідно, щоб різниця температур на холодному кінці регенератора при прямому і зворотному потоках не перевищувала 6—8 °С. Щоб досягти цього, 10—12 % повітря („петльове” повітря) проходить лише половину насадки регенератора, а потім виводиться з нього і додатково охолоджується в міжтрубчастому просторі одного з двох виморожувачів 3, які періодично переключаються. Потім обидва потоки холодного повітря об'єднуються і надходять у шар рідини куба нижньої колони 7. Після того, як охоложене стиснене повітря пройде нижні три тарілки, колони 7, на яких воно очищається від залишків двооксиду вуглецю і від ацетилену, частина його (приблизно 11 тис. м<sup>3</sup>/год) виводиться з колони.

Приблизно 40 % цього потоку повітря нагрівається в трубному просторі одного з виморожувачів 3 до мінус 105 — мінус 110 °С. Інші 60 % повітря проходять мимо виморожувача, далі обидва потоки об'єднуються і при температурі мінус 148 °С проходять фільтр для очищення від механічних забруднень (на схемі не показаний), а потім розширюються в одному з двох турбодетандерів 12 до тиску 0,14 МПа, охолоджуючись до мінус 182 °С, і подаються на 14-у тарілку верхньої колони 9.

Кубова рідина нижньої колони 7 очищається від твердих часток ацетилену і двооксиду вуглецю в одному з двох силікагелевих адсорберів 5, додатково охолоджується до мінус 183 °С в теплообміннику 11, дроселюється і подається на 17-у тарілку верхньої колони 9 для наступного збагачення. Із середини нижньої колони відбирається частина флегми — „брудний” скрапелений азот, що після дроселювання подається на 30-у тарілку верхньої колони. З цієї ж тарілки частина пари „брудного” азо-



ту попадає в апарат 11 і підігрівник азоту 4, а потім в азотний регенератор 1 для використання його холоду.

Проходячи насадкою регенератора, „брудний” азот видаляє з його поверхні  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  і при 25—30 °С викидається в атмосферу.

Відведення частини пари з верхньої колони у вигляді „брудного” азоту дозволяє отримати з іншої частини пари у верхній зоні цієї колони дуже чистий азот (99,998 %). Пара азоту з верхньої частини колони 7 надходить у два паралельно працюючі конденсатори-випарники 8 і виносний конденсатор.

Азот, що сконденсувався в цих апаратах, при мінус 177 °С повертається як флегма на зрошення тарілок нижньої колони, а також після додаткового охолодження в переохолоджувачі зрідженого азоту 10 і дроселювання на зрошення тарілок верхньої колони, яка працює під тиском, близьким до атмосферного. З верху колони 9 виводиться чистий технологічний азот, що у переохолоджувачі 10 нагрівається до мінус 175 °С, а потім надходить у змішувачі всіх регенераторів, віддаючи свій холод, і при 25—30 °С йде з УРП як готовий продукт.

З куба верхньої колони скраплений кисень надходить у трубний простір конденсаторів-випарників 8, де випаровується. При цьому пари азоту, що проходять міжтрубним простором, конденсуються.

Кисень, який випарувався, входить у кубову частину верхньої колони для відділення бризків, проходить підігрівник кисню 6, де нагрівається до мінус 175 °С, а потім надходить в один із двох кисневих регенераторів і, нагріваючи його, видаляє з насадки  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{CO}_2$ . Потім він при 25—30 °С транспортується в цехи, які споживають кисень.

У підігрівниках „брудного” азоту 4 та кисню 6 теплоносієм є повітря, відібране від основного його потоку до надходження в нижню колону 7.

На рисунку 1.8 показані тільки один (замість двох) виморожувач, адсорбер ацетилену, турбодетандер, конденсатор-випарник, і не показані виносний конденсатор-випарник, підігрівник чистого азоту, адсорбер ацетилену на лінії кисню і фільтри перед турбодетандерами.

## **1.6. ОЧИЩЕННЯ ПОВІТРЯ ВІД ПИЛУ, ВОЛОГИ, ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ Й АЦЕТИЛЕНУ**

Повітря, особливо в промислових зонах, забруднене пилом, вміст якого доходить до  $0,05 \text{ г/м}^3$ . У ньому присутні діоксид вуглецю в кількості до  $0,03 \text{ об'єм. \%}$ , волога — до  $50 \text{ г/м}^3$  і ацетилен. Пил при потраплянні в турбокомпресор викликає підвищене зношування лопаток апарату, забруднює поверхню теплообмінників, погіршує теплопередачу та збільшує гідравлічний опір установки. Волога, яка намерзає на холодильних поверхнях, здатна швидко забивати апаратуру. Діоксид вуглецю при мінус  $130$  — мінус  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  виділяється у вигляді твердих часток і може забивати устаткування. Ацетилен при температурі мінус  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  здатен виділятися у твердому стані і може спричинити вибух. Тому повітря повинне бути очищене від цих речовин. Щоб забезпечити надходження чистішого повітря, у деяких установках забір повітря передбачений із двох протилежних сторін; у цьому випадку точка забору повітря визначається пануючим напрямком вітру.

Для очищення повітря від пилу, зазвичай, перед компресором установлюють самоочисні масляні фільтри із сітками,

змоченими оливою, на яких затримується пил. При стисканні повітря в турбокомпресорах і наступному охолодженні більша частина вологи конденсується і за допомогою краплевідділювачів виділяється зі стиснутого повітря. Однак вміст вологи в стисненому повітрі все-таки дуже великий. Наступне осушення стиснутого повітря здійснюється шляхом адсорбції вологи на активному глиноземі чи на синтетичних цеолітах або шляхом виморожування. При адсорбційному осушенні глинозем після насичення вологою регенерують для її видалення шляхом пропускання сухого нагрітого до 250—280 °С азоту. Тривалість стадії осушення повітря 8—16 год, а стадії регенерації 3—4 год, тому осушувальна установка складається з двох адсорберів.

Якщо адсорбцію ведуть на цеолітах, то вони одночасно поглинають із повітря вологу, діоксид вуглецю й ацетилен. При цьому досягається тонке очищення повітря від цих забруднень. Адсорбцію бажано вести при температурі не вище 10 °С, а регенерацію — азотом при температурі 400 °С.

При осушуванні виморожуванням на великих установках охолодження повітря до мінус 175 °С ведуть у регенераторах, тобто в апаратах, заповнених насадкою, через які поперемінно, у протилежних напрямках, пропускають спочатку холодний азот чи кисень, а потім повітря, що йде на розділення. При охолодженні стиснутого повітря на насадці регенератора виділяються частки води, а також двооксид вуглецю, що потім при подачі холодного газу при тиску, близькому до атмосферного, знову переходять у газоподібний стан і виводяться з регенераторів.

На установках середньої і малої потужності встановлюють теплообмінники, а не регенератори. В аміачних теплообмінниках повітря охолоджується від 5 до мінус 45 °С і в них

намерзає основна частина вологи. Тому встановлюють два аміачних теплообмінники. У той час як в одному охолоджується повітря, в іншому воно підігрівається і волога виводиться із системи. Через кілька годин апарати переключають. На цих установках стиснене повітря найчастіше промивають від  $\text{CO}_2$  розчином  $\text{NaOH}$  у скруберах.

Для захисту агрегату розділення повітря від нагромадження твердого ацетилену встановлюють ацетиленові адсорбери, або на шляху кубової рідини і детандерного повітря у верхню колону, або на потоці повітря після регенератора. Адсорбентом є силікагель. Адсорбцію ведуть також у двох адсорберах; поки один у роботі, інший на регенерації.

Стискання повітря на установках малої і середньої продуктивності здійснюється поршневыми компресорами. На установках середньої і великої продуктивності повітря низького тиску стискається в турбокомпресорах.

На установках АКТ-15 працюють два паралельно включених турбокомпресори з номінальною продуктивністю по  $25000 \text{ м}^3/\text{год}$  з тиском на нагнітанні  $0,735 \text{ МПа}$ , частотою обертання валу  $8846 \text{ хв}^{-1}$ , які приводяться в рух електродвигунами потужністю по  $2500 \text{ кВт}$ . На установках АКТ-16 працює один турбокомпресор продуктивністю  $95000 \text{ м}^3/\text{год}$  з тиском нагнітання  $0,75 \text{ МПа}$ , частотою обертання валу  $4470 \text{ хв}^{-1}$ . Потужність електродвигуна  $9000 \text{ кВт}$ . Компресори мають 6 ступенів стискання. Після другого, четвертого і шостого ступенів установлені водяні холодильники.

На установках малої і часто середньої продуктивності встановлюють поршневі детандери, тут не описувані. Агрегати великої продуктивності оснащені турбодетандерами, принцип дії яких подібний принципу дії парових турбін. Енергія детан-

дера використовується для приводу електродвигуна, що працює в режимі генератора.

Продуктивність турбодетандера 14,5—17,0 тис. м<sup>3</sup>/год повітря, частота обертання вала 6900 хв<sup>-1</sup>. Турбодетандер має редуктор, що знижує частоту обертання валу до 3000 хв<sup>-1</sup>, на яку розрахований електродвигун потужністю 160 кВт. Продуктивність турбодетандера змінюється поворотом направляючих лопаток.

### **1.7. ВИДІЛЕННЯ З ПОВІТРЯ ІНЕРТНИХ (РІДКІСНИХ) ГАЗІВ**

На установках розділення повітря можна виділяти наявні в повітрі інертні гази: аргон, криптон, ксенон і неон. Для цього установки додатково обладнуються пристроями для відбору первинного концентрату того чи іншого з цих газів і колоною для отримання необхідного концентрату. Аргон має температуру кипіння менше ніж азот і більше за кисень. Тому аргонову фракцію відбирають з верхньої ректифікаційної колони. А далі ця фракція з домішками 7—12 % азоту і 1—2 % кисню піддається ректифікації в окремій — аргонівій колоні. З верху колони відбирають азот, знизу кисень, а в якості бокового погону виводять сирий аргон, який містить до 35—45 % кисню і до 5 % азоту. Потім кисень видаляють шляхом спалювання його воднем або сіркою. Готовий технічний аргон містить до 8 % азоту. Неоно-гелієву суміш у вигляді газу відбирають з колони низького тиску в тому разі, якщо у верхній частині колону доповнити конденсатором, в якому буде конденсуватися значна кількість азоту. В подальшому неоно-гелієву суміш розділяють за допомогою зрідженого водню.

Вилучення криптоно-ксенонової суміші можливе в тому разі, коли колону двократної ректифікації доповнити додатковою колоною з дефлегматором. Рідинне зрошення, що створюється з кисню за допомогою дефлегматора, абсорбує криптон і ксенон, які мають значно меншу температуру кипіння, ніж кисень.

Такий прийом дозволяє одержувати зріджений кисень із вмістом криптону і ксенону від 0,05 до 0,10 %. В подальшому від кисню можна позбавитися шляхом його спалювання.

Технологія отримання рідкісних газів складається з двох стадій: 1) отримання концентрату рідкісного газу так званого "сирого газу"; 2) рафінування цього концентрату.

Більшість сучасних установок кріогенного розділення повітря обладнані вузлами для отримання рідкісних газів чи їх концентратів.

### **1.7.1. Отримання аргону**

Температура кипіння аргону лежить між точками кипіння азоту і кисню (приблизно на 10 °C вище за температуру кипіння азоту і на 3 °C нижче за температуру кипіння кисню). Тому аргон нагромаджується в нижній частині верхньої колони (ближче до куба).

На рисунку 1.9 показаний розподіл  $O_2$ ,  $N_2$  і  $Ar$  у верхній розділювальній колоні.

Для найбільшого виділення слід відбирати аргонову фракцію в місці максимального вмісту  $Ar$ . Проте для зменшення вмісту азоту в аргонівій фракції відбір звичайно проводять з тарілок, розташованих дещо нижче, ближче до куба, де більше міститься  $O_2$  і менше  $N_2$ . Практично вміст аргону у

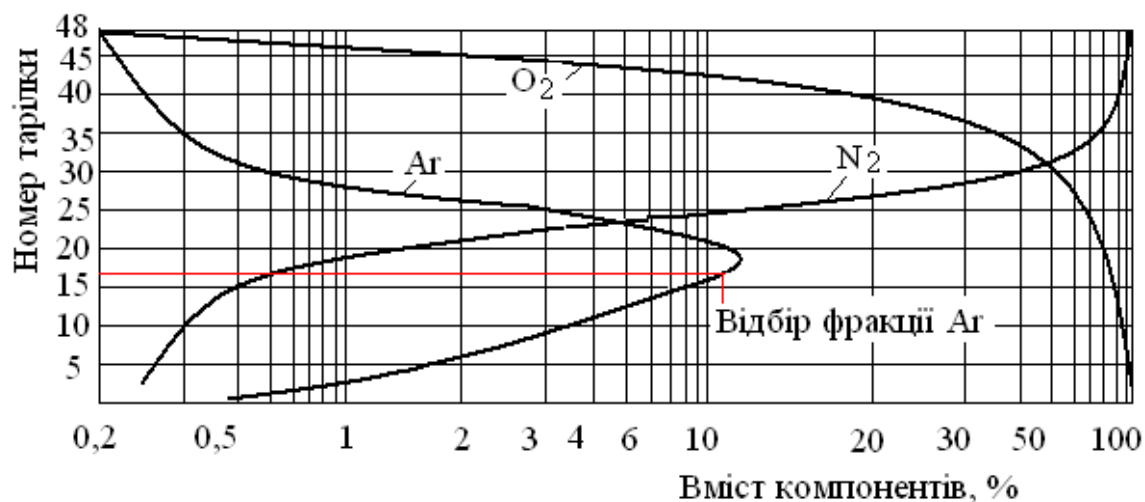


Рисунок 1.9. Розподіл аргону по висоті верхньої колони: 32-га тарілка — тарілка живлення, 17-та — місто відбирання аргонної фракції

фракції, яка відбирається, залежно від типу розділювального апарату коливається від 7 до 15 %. Існує декілька схем приєднання аргонної колони. На рисунку 1.10 наведена одна з найпоширеніших схем включення аргонної колони.

Кількість аргонної фракції, яка відбирається, залежно від схеми включення аргонної колони, коливається від 5 до 30 % кількості повітря, що переробляється.

Зверху з аргонної колони відводиться так званий «сирий аргон», що містить 70—90 % Ar і 3—10 % N<sub>2</sub>, решта — кисень. Ступінь виділення аргону 50—80 %. Склад сирого аргону і ступінь виділення сильно залежать від типу апарату розділення повітря, тобто чи буде це установка низького або високого тиску, чи є відбір азоту з-під кришки конденсатора, чи подається повітря у верхню колону з турбодетандера і т. ін.

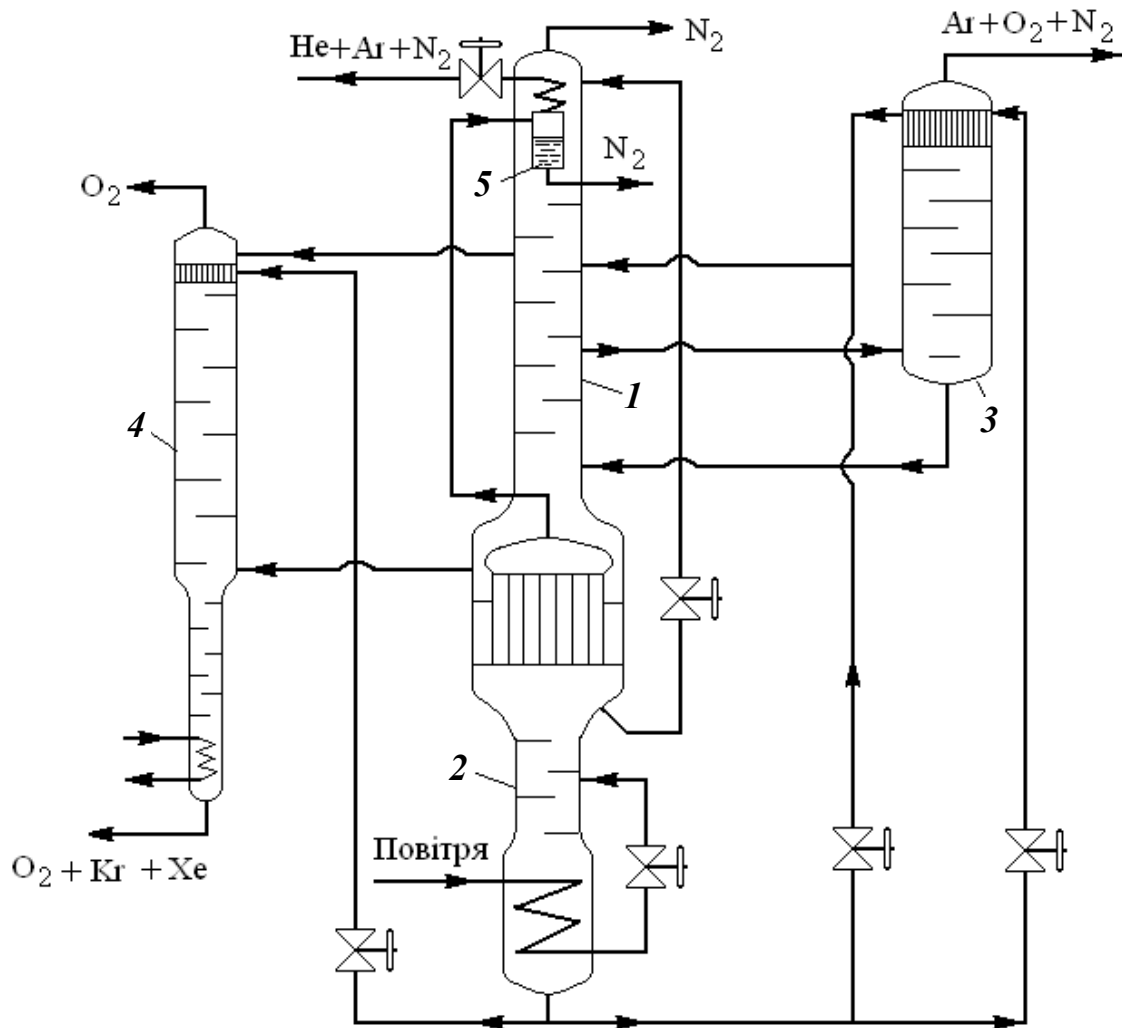


Рисунок 1.10. Принципова схема виділення рідкісних газів із повітря: 1 — верхня колона; 2 — нижня колона; 3 — аргонова колона; 4 — криптонна колона; 5 — дефлегматор неоновно-гелієвої суміші

Одержуваний сирий аргон може містити від 2 до 30 % кисню. Очищення від кисню проводиться або каталітичним окисленням водню, або хімічним поглинанням кисню активним металом (наприклад,  $\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}$ ) з подальшим відновленням металу. Одержана після очищення азото-аргонна суміш є кінцевим продуктом — сировиною для електролампової промисловості. Чистий аргон (із залишковим вмістом  $\text{N}_2$  від 0,1 до 0,005 %) одержують ректифікацією сирого аргону.



### 1.7.2. Отримання неоно-гелієвої суміші і неону

Гелій і неон, як низькокиплячі гази, не зріджуються у апараті розділення повітря і нагромаджуються у верхній частині конденсатора нижньої колони 2 (рисунок 1.10). Щоб уникнути накопичення газів, які не конденсуються під кришкою конденсатора та в трубках, і порушення завдяки цьому умов теплопередачі, неоно-гелієву суміш відводять періодично або безперервно. Вміст гелію і неону у фракції, що відводиться, може доходити до 12—15 %, решта — азот. Для збільшення концентрації неону і гелію цю суміш можна спрямувати в пристрій 5 (рисунок 1.10), що складається з сепаратора і змішувача, охолоджуваного азотною флегмою з температурою біля 78—80 К. Із суміші, яка знаходиться під тиском 0,5—0,6 МПа конденсується азот, і сумарний вміст Ne і He досягає 50—60 %. Співвідношення концентрацій гелію і неону приблизно рівне такому ж співвідношенню в повітрі, тобто 1:3,4.

Отримання чистої неоно-гелієвої суміші, вільної від азоту, проводиться або конденсацією під тиском 3—6 МПа при температурі зрідженого азоту, або адсорбційним поглинанням азоту на вугіллі. Отримання чистого неону може бути здійснене конденсацією або виморожуванням за допомогою зрідженого водню, а також селективною адсорбцією.

### 1.7.3. Отримання криптону і ксенону

Оскільки температури кипіння криптону і ксенону лежать вище, ніж для всіх інших компонентів повітря, то вони концентруються в зрідженому кисні. Для отримання первинного концентрату Kr + Xe продукційний кисень відводиться в

криптонову колону 4 (рисунок 1.10), де він промивається флегмою. Приблизно 10 % кисню відводиться з куба у вигляді концентрату, що містить 0,1—0,2 % Kr + Xe і 1—2 % N<sub>2</sub> + Ar. Ступінь вилучення Kr + Xe 75—85 %.

Одночасно з концентруванням Kr і Xe відбувається накопичення ацетилену і метану, які повинні бути видалені перед подальшим концентруванням криптонової суміші. Ацетилен можна видалити адсорбцією. Вуглеводні каталітично окислюються киснем (каталізатори CuO, глинозем, марганцева руда), а CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O видаляються хімічними методами. Потім суміш ректифікують і одержують концентрат із вмістом 30—80 % Kr + Xe, з якого видаляють кисень, одержуючи чисту криптоно-ксенонову суміш.

Розроблені процеси отримання криптонової суміші і ксенону не пов'язані з розділенням повітря на кисень і азот. Повітря, охолоджуване до точки роси, промивається зрідженим повітрям в кількості 10 % від перероблюваного, яке розчиняє криптон і ксенон. В результаті виходить первинний концентрат (0,1—0,3 % Kr + Xe), який далі концентрується описаним методом. В цьому процесі для отримання 1 дм<sup>3</sup> висококонцентрованої суміші Kr + Xe затрачується 35—40 кВт·год енергії. Кінцевий концентрат містить 91—93 % Kr, 7—9 % Xe, до 0,3 % O<sub>2</sub> і 0,01 % N<sub>2</sub>.

#### **1.7.4. Виділення гелію з природних газів**

У промислових обсягах гелій виділяється виключно з природних газів. США і Канада володіють багатими джерелами природних газів, які в більшості випадків містять 1—2 % He. Зустрічаються джерела із вмістом гелію 5—8 %. Крім

гелію, гази містять 10—30 % азоту, решта — метан і незначні домішки важчих вуглеводнів. Виділення гелію з природних газів ґрунтується на великій відмінності в значеннях температури конденсації гелію і решти компонентів природного газу. При охолодженні стисненого природного газу відбувається зрідження всіх супутніх гелію компонентів, а в газуватому стані залишається тільки гелій.

Всі сучасні установки, що виділяють гелій з природних газів, мають два цикли (рисунок 1.11).

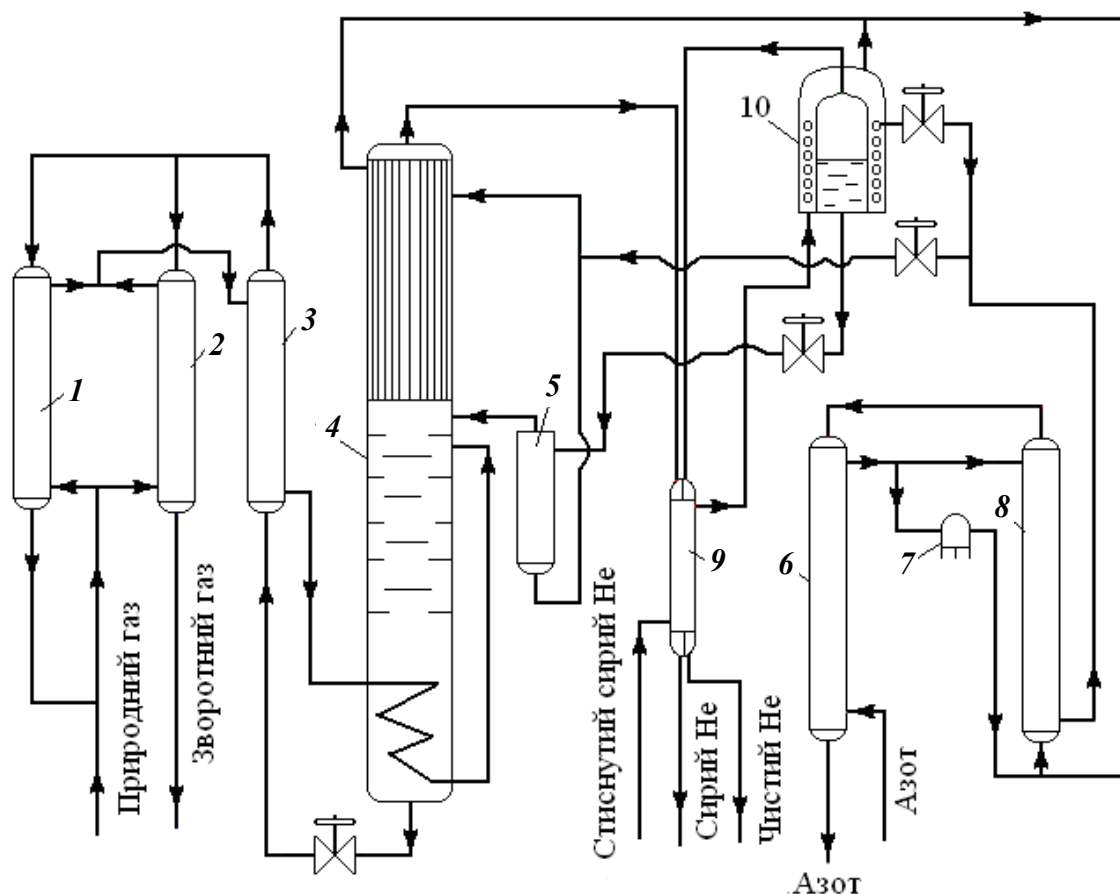


Рисунок 1.11. Схема установки виділення гелію із природного газу: 1, 2, 3 — теплообмінники природного газу, що розділяється; 4 — конденсаційно-ректифікаційна колона для отримання сирого гелію; 5 — сепаратор зрідженого азоту; 6 і 8 — теплообмінники азотного холодильного циклу; 7 — детандер азоту; 9 — теплообмінник сирого гелію; 10 — зріджувач і сепаратор циклу високого тиску для отримання чистого гелію

В першому циклі низького тиску (від 0,6 до 3,0 МПа) після зрідження основної маси метану і азоту одержують проміжний продукт, що містить 50—70 % He.

При цьому порівняно низькому тиску гелій в зріджених газах мало розчиняється, що істотно для зменшення втрат гелію. З цього концентрату, який складається з гелію, азоту і незначних домішок метану, в другому циклі високого тиску (17—20 МПа) при охолодженні киплячим зрідженим азотом виділяють чистий гелій (97—99 % He).

Для остаточного очищення гелій пропускають через адсорбери, заповнені активованим вугіллям, охолодженим до мінус 193 °С. Отримуваний гелій має чистоту 99,995 % He. Звичайно містяться наступні домішки:  $\text{H}_2$  —  $0,8 \cdot 10^{-4}$  %;  $\text{Ne}$  —  $5,5 \cdot 10^{-4}$  % і  $\text{N}_2$  —  $1,5 \cdot 10^{-4}$  %.

Ступінь виділення гелію з природного газу залежить від початкової концентрації. Так, при вмісті 1 % гелію виділення досягає 85 %, при вмісті 2 % гелію — 92—95 %.

## 1.8. АДСОРБЦІЙНЕ РОЗДІЛЕННЯ ГАЗІВ

Адсорбційний метод широко застосовується для розділення сумішей Ne-Ne і Kr-Xe. Суміш, що містить до 50 % неону і гелію, заздалегідь очищають від  $\text{N}_2$ , за допомогою активного вугілля при температурах від мінус 190 до мінус 200 °С і вводять в адсорбер, де на шарі вугілля піддають термічному розділенню. При цьому багато разів відбуваються десорбція в нагрітих шарах і подальша адсорбція в холодних, внаслідок чого Ne практично повністю витісняє He з адсорбованої фази.

Спочатку з адсорбера виводиться майже чистий He, потім фракція Ne-Ne і, нарешті, чистий Ne, що містить 0,1—

0,2 % Ne. Коефіцієнт вилучення Ne залежно від ступеню його чистоти складає 0,6—0,8.

Первинний концентрат Kr-Xe, відібраний з УРП, є сумішшю кисню з 0,1—0,2 % криптону та ксенону і приблизно такою ж кількістю вуглеводнів. Для запобігання вибухів цей концентрат очищають від вуглеводнів, окисляючи їх на каталізаторі (наприклад, активному  $Al_2O_3$ ) при 650—750 °С і поглинаючи цеолітом в адсорбері продукти окислення. Потім концентрат піддають ректифікації для очищення від  $O_2$ , завдяки чому вміст суміші Kr-Xe в початковому концентраті збільшується в 500—1000 разів. Одночасно підвищується вміст вуглеводнів, тому необхідне повторне очищення від них на каталізаторах та від продуктів окислення — на цеолітах. Далі суміш Kr-Xe зріджують і розділяють в апараті двократної ректифікації.

Застосування адсорбційного методу дозволяє істотно спростити порівняно з традиційними методами збагачення технологію отримання суміші Kr і Xe.

Адсорбційне розділення повітря ґрунтується на вибіркової адсорбції молекул різних газів. Селективна адсорбція  $N_2$  найбільше виявляється на синтетичних цеолітах типу CaA, в яких співвідношення  $A = SiO_2/Al_2O_3$  не перевищує 2, а також на природних морденітах і клиноптилолітах.

Рушійна сила процесу — перепад тиску газу над цеолітом при адсорбції і десорбції. Адсорбцію проводять, як правило, при 20—30 °С і 0,1—0,6 МПа, десорбцію — при 20—30 °С зі зниженням тиску до атмосферного та з подальшою продувкою частиною продукту або шляхом вакуумування. Цільовий продукт — повітря, що збагачене  $O_2$  (30—95 %). Воно утворюється в газовій фазі і відбирається з установки розділення повітря під тим же тиском, що і повітря, яке поступає на розділення. Продукт, що містить до 80 %  $O_2$ , звичайно отримують в

один ступінь, з більшою концентрацією вигідно одержувати в два ступені. Коефіцієнт вилучення продукту з повітря залежить від необхідного ступеня його чистоти і тиску процесу і коливається в межах 0,3—0,8; при цьому витрата енергії складає від 0,2 до 1,0 кВт·год/м<sup>3</sup> продуктів.

На установках із селективною адсорбцією O<sub>2</sub> при температурі навколишнього середовища застосовують активне вугілля типу молекулярних сит (наприклад, вугілля, одержуване карбонізацією полівініліденхлориду). Переважно адсорбція O<sub>2</sub> відбувається внаслідок більшої швидкості дифузії його в пори вугілля, діаметр яких співрозмірний з діаметром молекул O<sub>2</sub> ( $2,8 \cdot 10^{-10}$  м).

Молекулам N<sub>2</sub> для проникнення в пори вугілля потрібно набагато більше часу. Наприклад, для деяких типів вугілля об'ємне насичення N<sub>2</sub> через 2 хв після контакту адсорбенту з повітрям складає лише 2%, для O<sub>2</sub> — 40 %; через 5 хв — відповідно 4 і 77 %. В результаті основна маса кисню виявляється адсорбованою, а азот, що залишився в газовій фазі, відводиться з адсорбера під тиском 0,1—0,6 МПа як один з продуктів розділення, який містить 0,5—3,0 % O<sub>2</sub>. Потім тиск знижують до атмосферного і відбирають інший продукт — адсорбат, який збагатився киснем. При цьому в одноступеневому процесі одержують продукт, що містить 50—60 % O<sub>2</sub>, в двоступеневому — 90—95 %. Питома продуктивність УРП за збагаченим повітрям досягає близько 30 м<sup>3</sup>/год на 1 м<sup>3</sup> адсорбенту.

Кріогенна ректифікація вигідніша, ніж адсорбція, при отриманні продуктів розділення у великих масштабах. Для установок малої та середньої продуктивності згадані методи рівні за енерговитратами. За металоємністю, простотою конструкції, зручності обслуговування, можливістю повної автоматизації установок адсорбційний метод значно перевершує кріогенне ректифікаційне розділення повітря.

## 1.9. ТЕХНОЛОГІЯ ДИФУЗІЙНОГО РОЗДІЛЕННЯ ПОВІТРЯ

Дифузійне розділення повітря засноване на відмінності коефіцієнтів газопроникності через спеціальні мембрани кисню і азоту. Рушійна сила процесу — різниця парціального тиску компонентів повітря і суміші, яка дифундує, по обидва боки мембрани.

Дифузійний метод розділення повітря знайшов практичне застосування в тих випадках, коли потрібні відносно невеликі кількості повітря, помірно збагаченого  $O_2$ , а саме: в медицині для кисневої терапії, в риборозведенні для насичення киснем води ставків і інших водоймищ, на електростанціях при спалюванні газоподібних палив (головним чином природного газу в спеціальних газогенераторах для прямого перетворення теплової енергії в електричну), при біологічному очищенні стічних вод, в міському господарстві при спалюванні побутових відходів і ін. Одержаний цим методом 90—97 %-вий  $N_2$  використовується для створення інертного середовища в багатьох хіміко-технологічних процесах, а також при зберіганні і транспортуванні горючих та вибухонебезпечних речовин, при зберіганні плодів, овочів, насіння і ін.

Розділення повітря із застосуванням мембран здійснюється безперервним способом, при температурі навколишнього середовища без фазових перетворень азоту і кисню, що разом із простотою апаратурного оформлення визначає економічність цього методу.

На рисунку 1.12 зображена принципова схема розділення атмосферного повітря мембранним способом із застосуванням компресора.

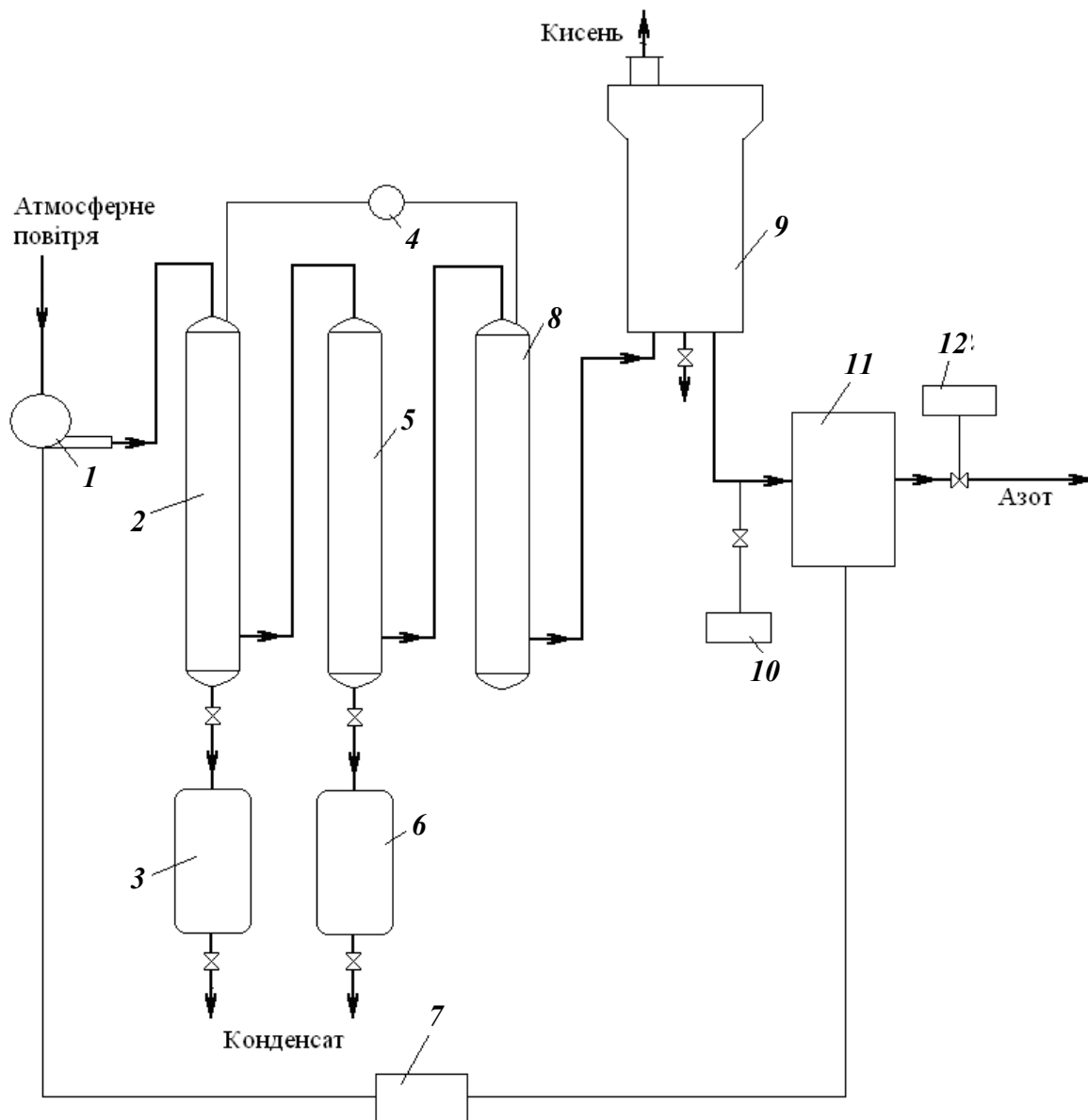


Рисунок 1.12. Принципова схема розділення повітря мембранним методом: 1 — компресор; 2 — фільтр попередньої очистки повітря; 3, 6 — збірники конденсату; 4 — система контролю фільтрів; 5 — фільтр тонкої очистки атмосферного повітря; 7 — система автоматики постійного тиску азоту; 8 — фільтр-адсорбер; 9 — мембранний катридж; 10 — контроль складу газової суміші; 11 — ресивер 12 — автоматика управління клапаном (датчики вогню, диму і ін.)

Атмосферне повітря стискається компресором 1 до 1—3 МПа і проходить три ступені очистки від пилу, вологи, сірчи-



стих сполук, оксидів азоту, ацетилену і інших домішок на фільтрі попередньої очистки 2, на фільтрі тонкої очистки 5, і на фільтрі-адсорбері 8. З фільтрів 2 і 5 конденсат, який утворюється внаслідок стискання повітря, накопичується в збірниках конденсату 3 і 6. Режим роботи фільтрів здійснюється за допомогою системи контролю фільтрів 4. Тонка очистка атмосферного повітря необхідна для забезпечення довготривалої роботи мембранного катриджу 9, в якому здійснюється поділ повітря на кисень і азот. За допомогою системи контролю газової суміші 10 перевіряється чистота азоту. Потік азоту з мембранного катриджу 9 зберігається в ресивері 11, з якого подається користувачам. Передбачена автоматика управління клапаном 12 для направлення азоту на продувку, створення інертної атмосфери в апаратурі, яка підлягає ремонту, на пожежогасіння і ін.

За однією схемою повітря, очищене від пилу на фільтрі, подається вентилятором при атмосферному тиску в мембранний апарат, де за допомогою вакуум-насоса створюється розрідження в зоні під мембраною; за іншою — замість вентилятора використовують компресор, який подає повітря в апарат під підвищеним тиском. В обох випадках повітря в апараті розділяється на два потоки: проникаючий (пермеат) і непроникаючий (нонпермеат) через мембрану. Кисень проникає через мембрану у декілька разів швидше, ніж азот, тому пермеат збагачується киснем, нонпермеат — азотом.

Для отримання суміші, що збагачена  $N_2$ , необхідно підтримувати мінімальне співвідношення потоків і максимальне співвідношення тиску повітря і пермеату. Вміст  $O_2$  і  $N_2$  в продуктах розділення тим більше, чим вище селективність мембран. В промисловості застосовують мембрани з полівинілтриметилсилану, які володіють хорошою селективністю і високою газопроникністю.

Згідно повідомлень Інтернет установки мембранного способу одержання азоту характеризуються такими показниками: собівартість  $1\text{ м}^3$  азоту — 0,15 грн; ресурс роботи установки — 180000 годин; низькі експлуатаційні витрати; короткий термін окупності; простота в обслуговуванні.

### **1.10. ОСНОВНА АПАРАТУРА УСТАНОВОК НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО РОЗДІЛЕННЯ ПОВІТРЯ**

Регенератори — вертикальні циліндричні апарати діаметром 3,2 м і висотою 9,75 м (азотні регенератори) і діаметром 2,2 м і висотою 9,9 м (кисневі регенератори), виготовлені зі спеціальної сталі. У середині апаратів розміщені концентричні рівнобіжно включені змійовики з мідних трубок діаметром 12 мм, якими рухається чистий азот. Міжтрубний простір заповнений насадкою зі шматків подрібненого базальту чи кварциту розміром 4—8 мм. У середній зоні регенератора розташований колектор для відводу частини повітря. Для автоматичного переключення потоків регенератори оснащуються системою клапанів. На рисунку 1.13 показано азотний регенератор.

Нижня ректифікаційна колона (рисунок 1.14) являє собою вертикальний циліндричний апарат, виготовлений з нержавіючої сталі, діаметром 2,4 і висотою 5,715 м. У середині корпусу маються циліндричні вставки 3 і стакан 4, у яких розміщені тридцять три ректифікаційних і три промивні латунні ситчасті тарілки 5. Відстань між тарілками — 110 мм. Тарілки кільцеві, двохзливні. У верхній частині стакану розташований збірник зрідженого азоту 6 з вікнами для переливу частини рі-

дини на тарілки. У середній частині стакану маєтся збірник 7 для відводу „брудного” азоту з колони.

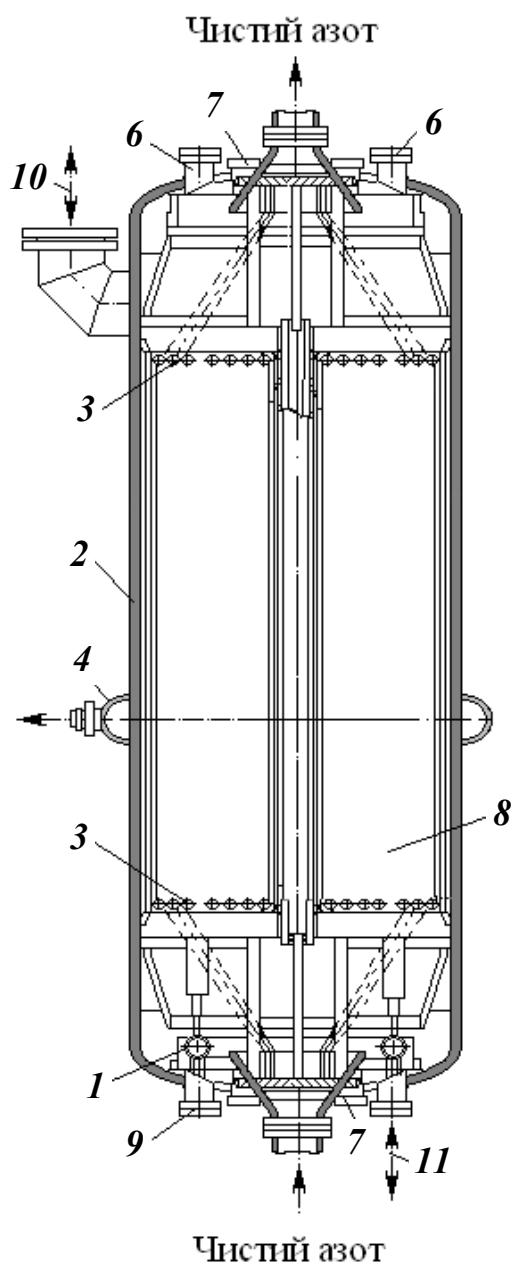


Рисунок 1.13. Азотний регенератор: 1 — кільцевий колектор повітря та зворотних потоків; 2 — корпус; 3 — змійовики; 4 — колектор для відбору повітря; 5 — дірчастий конус; 6 — штуцери для завантаження насадки; 7 — сальники; 8 — базальтова насадка; 9 — штуцер для вивантаження насадки; 10, 11 — вхід і вихід повітря та зворотних потоків

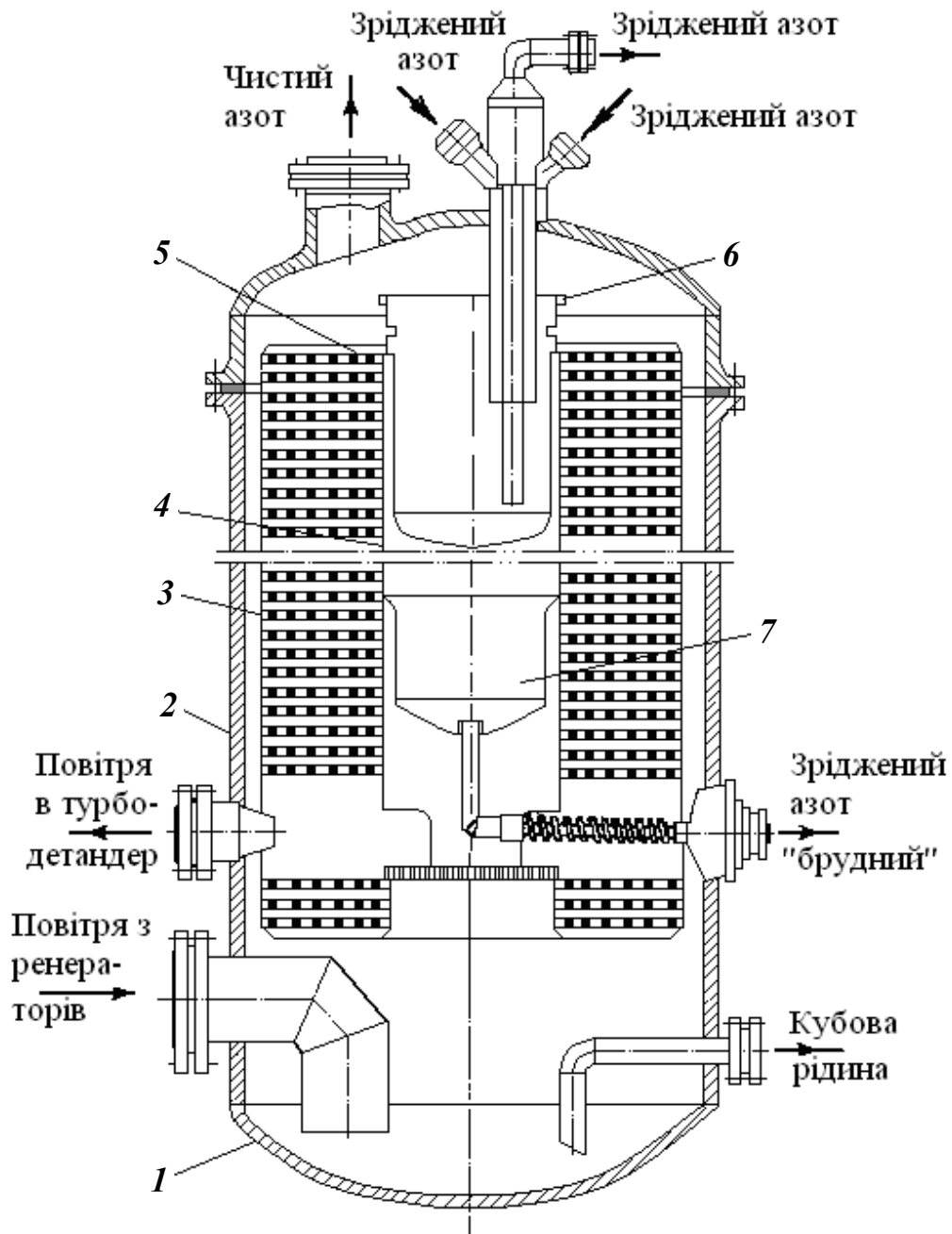


Рисунок 1.14. Нижня ректифікаційна колона: 1 — днище; 2 — корпус; 3 — вставка; 4 — внутрішній стакан; 5 — тарілки; 6 — збірник зрідженого азоту; 7 — збірник зрідженого „брудного” азоту

Верхня і додаткова колони (рисунок 1.15) скомпоновані разом і являють собою вертикальний циліндричний апарат загальною висотою 9,82 м, аналогічний за конструкцією нижній колоні.

Тому що потоки газів і рідини сильно змінюються по висоті колони, перетин колони також різний. Так, діаметри нижньої, середньої і верхньої частин цієї колони рівні 2,2 м, 2,6 м і 1,9 м, а число розміщених тарілок відповідно 14, 16 і 28 штук.

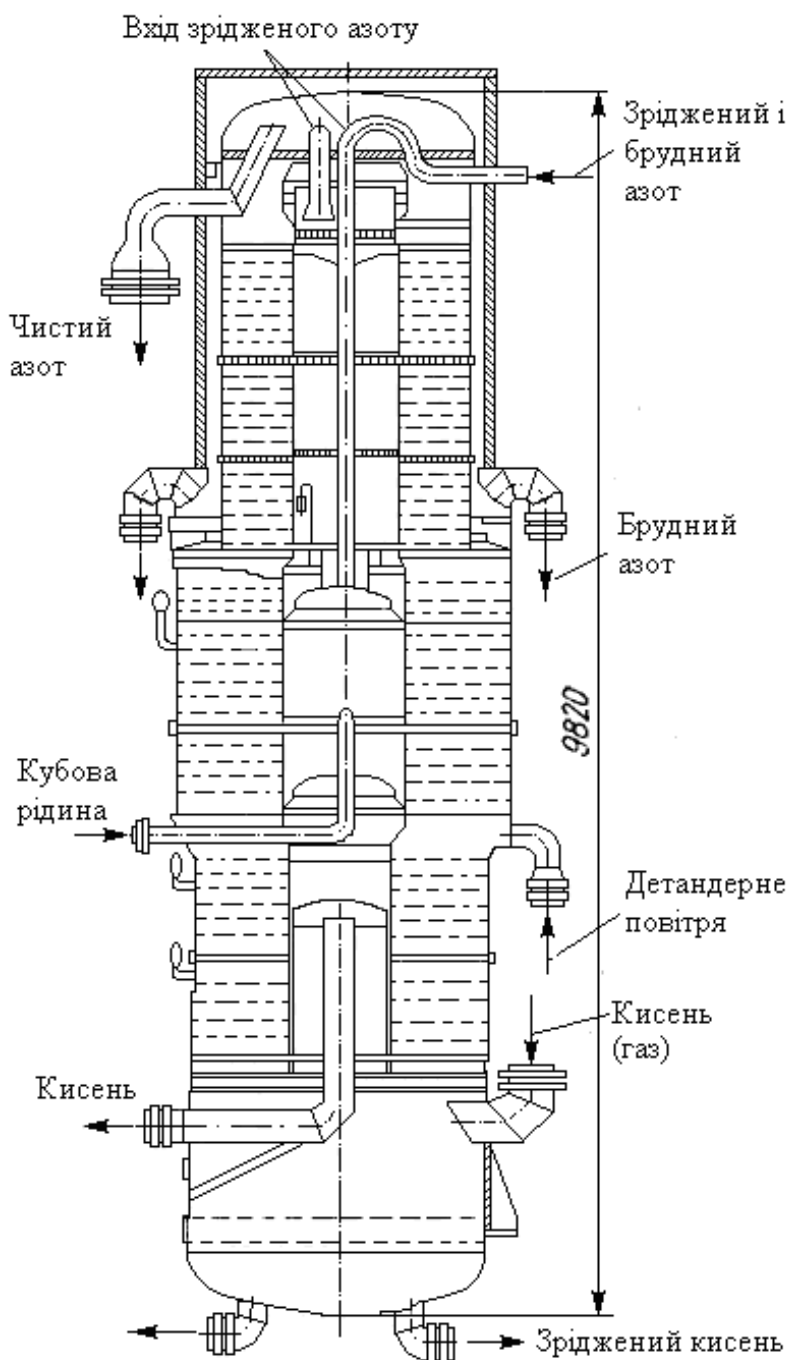


Рисунок 1.15. Верхня ректифікаційна колона

У внутрішньому стакані в середній частині колони розміщений збірник кубової рідини, що постачає 17-у тарілку, і збірник зрідженого „брудного” азоту, що постачає 30-у тарілку. Зверху колони розташований мірник чистого азоту, що подає рідину на верхню тарілку.

Основний конденсатор-випарник (рисунок 1.16) — вертикальний кожухотрубний апарат, у міжтрубний простір якого надходить газоподібний азот і після зрідження виходить з апарату. У трубки апарату подається на випарювання кисень.

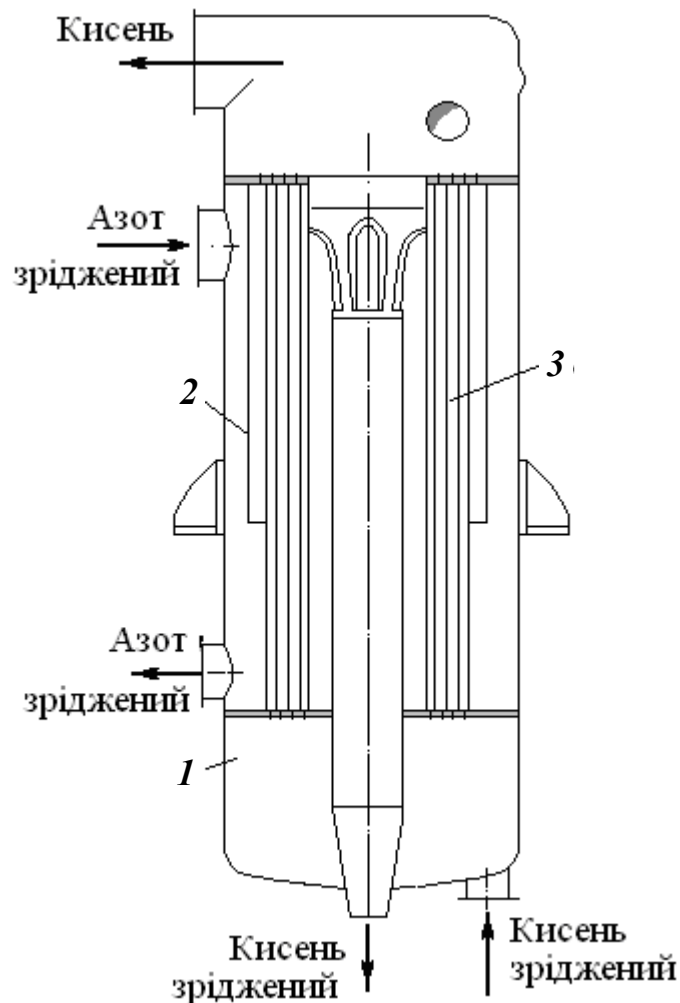


Рисунок 1.16. Основний конденсатор-випарник: 1 — корпус; 2 — обичайка; 3 — трубки

Суміш зрідженого кисню, що утворюється, і пара піднімаються трубками вгору, де газ відокремлюється від рідини і розподіляється, а рідина переливається вниз циркуляційною трубою, яка розташована в центрі апарату. Таким чином, трубки апарату постійно заповнені рідиною; при „сухому” режимі на трубках може виділятися твердий ацетилен. У центральній частині апарату розташована труба з прорізами для подачі зрідженого кисню у виносний конденсатор-випарник.

Для виготовлення апаратів, що працюють при низьких температурах, використовують мідь, алюмінієві сплави, хромо-нікелеві сталі.

### **1.11. КОНТРОЛЬ ТА РЕГУЛЮВАННЯ РЕЖИМУ РОБОТИ КРІОГЕННИХ УРП**

Установки розділення повітря звичайно випускають 95 % -вий технологічний кисень для хімічної, металургійної й інших галузей промисловості. Крім того, можуть випускати технічний і медичний кисень вищої чистоти.

Відповідно до державного стандарту, об'ємна частка  $O_2$  у технічному кисні 1-го ґатунку складає не менш 99,7 %, у кисні 2-го ґатунку — не менш 99,5 % і в кисні 3-го ґатунку не менш 99,2 %.

Установки розділення повітря можуть також виділяти наявні в повітрі інертні гази: аргон, криптон, ксенон і неон. Для цієї мети установки додатково обладнуються пристроями для відбору первинного концентрату того чи іншого з цих газів і колоною для отримання необхідного концентрату.

Для задоволення великих споживачів газоподібних кисню й азоту зазвичай будують установки розділення повітря

відповідної потужності можливо ближче до споживача і транспортують ці гази трубопроводами. Для скорочення витрат холоду трубопроводи теплоізолюють. З цією метою застосовують вакуумну ізоляцію, пінопласти, скляне волокно і ін.

Трубопроводи для зріджених газів доцільно встановлювати з невеликим ухилом в бік руху рідини. На окремих ділянках трубопроводів слід передбачати пристрої для скиду тиску для того, щоб уникнути розриву трубопроводу, коли між закритими вентилями залишається рідина.

Загальна мета регулювання роботи установки це стійке виробництво чистого азоту і технологічного кисню з мінімальною витратою енергії та з дотриманням умов, що забезпечують безпеку роботи установки. Для цього необхідно підтримувати задані параметри теплового процесу і процесу ректифікації.

При наявності численних дрібних споживачів до складу установки розділення повітря включають газонаповнювальну станцію та наповняють стиснутим газом балони. Тому що в стиснутому газі допускається не більш  $0,07 \text{ г/м}^3$  вологи (вищий вміст вологи призводить до значної корозії сталевих балонів), його пропускають через блоки осушення активним вугіллям, глиноземом або силікагелем.

Зберігання і транспортування стиснутих і зріджених газів здійснюється в балонах, газгольдерах, судинах Дьюара, в танках і цистернах, трубопроводах, які мають вакуумно-порошкову теплоізоляцію. Перетворення зріджених газів в газоподібний стан здійснюється за допомогою спеціальних пристроїв.

Холод у установках низькотемпературного розділення повітря в основному виробляється в турбодетандерах, тому регулювання кількості повітря, що проходить через турбодетандер, і перепаду тиску в ньому є важливими факторами в роботі



споруди. Температуру повітря після турбодетандера підтримують на 3—5 °С вище температури конденсації повітря.

Для регенераторів важливим є вірний розподіл прямих і зворотних потоків у кожному регенераторі. Наприкінці теплового дугтя температура на холодній стороні регенераторів повинна бути на 3—5 °С вище температури конденсації повітря. Це забезпечує необхідне очищення повітря від CO<sub>2</sub> і виключає нагромадження твердого двооксиду вуглецю на насадці.

Температура потоків на виході з виморожувача підтримується на рівні мінус 162—165 °С, що забезпечує очищення цієї частини повітря від CO<sub>2</sub>. В основних і додаткових конденсаторах-випарниках випаровування кисню ведуть у „мокрому” режимі, тобто не допускається зниження рівня зрідженого кисню нижче визначеного.

Для забезпечення виробництва азоту заданої концентрації стежать за чистотою азотної флегми, яка подається на верхню тарілку, й за її кількістю; концентрацію технологічного кисню регулюють, змінюючи кількість кисню, що відбирається. Вірне регулювання забезпечує тривалу і стабільну роботу установки в економічному режимі.

Найважливіші параметри технологічного режиму регулюють і підтримують за допомогою регуляторів витрати, рівню, температур і концентрацій, якими обладнана установка розділення повітря.

Зокрема, за температурою в середній частині регенераторів регулюють потоки повітря в кожному регенераторі, а в залежності від температури на холодній стороні регенераторів наприкінці теплового дугтя регулюють кількість повітря, яке відбирається із середини регенераторів.

Щоб забезпечити необхідну чистоту одержуваного азоту, за показниками газоаналізатора регулюють кількість азотної

флегми, що подається на верхню тарілку колони низького тиску.

За показниками газоаналізатора, встановленого на лінії продукційного кисню, регулюється його якість зміною частки технологічного кисню, що відбирається. За допомогою регуляторів рівня підтримуються рівні в кубі нижньої колони й у конденсаторах-випарниках.

Для обробки поточної інформації від приладів контролю за технологічним режимом, кількістю і якістю сировини і готової продукції, витратою реагентів і енергії, технічним станом машин і механізмів доцільно застосовувати комп'ютери.

Тривалість роботи установки зазвичайно залежить від нагромадження  $\text{CO}_2$  у ректифікаційній колоні і становить не менш року. Таку ж тривалість роботи мають і інші високопродуктивні установки розділення.

### **1.12. ПИТАННЯ З ОХОРОНИ ПРАЦІ НА УСТАНОВКАХ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО РОЗДІЛЕННЯ ПОВІТРЯ**

Велику небезпеку становить нагромадження ацетилену, інших вуглеводнів у блоці розділення повітря. Відомі чисельні випадки вибухів розділювальних апаратів, особливо випарника, в якому наявні сприятливі умови для випадіння в твердий стан ацетилену.

В залежності від місцевих умов, атмосферне повітря завжди містить ацетилену від 0,01 до 0,20  $\text{см}^3/\text{м}^3$ . В промислових районах вміст ацетилену в повітрі може доходити до 1  $\text{см}^3/\text{м}^3$ , що представляє велику небезпеку для установок розділення повітря кріогенним методом.

Повітря для переробки треба забирати в такому місці, де виключається можливість потрапляння в нього сірчистих сполук, оксидів азоту, ацетилену, пилу.

При вмісті в повітрі більше  $0,15 \text{ см}^3/\text{м}^3$  ацетилену або понад  $30 \text{ мг}/\text{м}^3$  пилу робота установки не допускається. Поблизу від місця забору повітря не можна встановлювати газозварювальні апарати й викидати з них шлам. Тому необхідно ретельно контролювати наявність і кількість твердого ацетилену в апаратах.

Зріджений і газоподібний кисень також становить значну небезпеку, тому що в ньому дуже інтенсивно протікають процеси окислювання й горіння. У зв'язку із цим неприпустимі застосування відкритого вогню й паління в цеху розділення повітря, перевірка витоків в апаратах за допомогою тліючих предметів, використання бавовняного сальникового набивання, зберігання біля блоку розділення горючих речовин і матеріалів (гас, бензин, масла, бензол, ганчірки й ін.).

Мастила дуже легко запалюються за присутності кисню, тому забороняється вживання промасленого набивання сальників. Набивання варто робити із чистого або графітового азбесту.

Зріджений кисень не можна зливати в приміщенні цеху. Для зливу кисню повинні передбачатися спеціальні ємності поза цехом. Спецодяг по закінченні роботи треба ретельно провітрити, інакше він може зайнятися при запалюванні вогню, що спричинить важкі опіки. Потрапляння зріджених газів (кисню, азоту й ін.) на шкіру заподіює сильні опіки.

Апарати або посудини перед внутрішнім оглядом, очищенням або ремонтом повинні бути звільнені від продуктів, що перебувають у них, відключені заглушками від працюючих апаратів і комунікацій, продуті інертним газом, пропарені водною парою або промиті водою й потім продуті чистим повіт-

рям. Кінець продувки визначається за відсутністю шкідливих домішок у продувних газах. Запобіжні клапани в агрегатах повинні бути правильно відрегульовані й запломбовані. Шпинделі вентилів та дросельних клапанів треба обертати дуже обережно, без застосування важелів (труб або ломиків). Якщо вентилялі замерзли, треба відігріти їх парою. Поломка вентилів може призвести до аварії й навіть до вибуху. В установках з аміачним охолодженням можливі отруєння й опіки працюючих аміаком при необережному поводженні з ним. Особливо треба остерігатися опіку очей при регулюванні роботи віддільника повітря від аміаку. При опіках аміачною водою або зрідженим аміаком вражене місце треба швидко промити сильним струменем води й 1 %-вим розчином борної кислоти.

### **1.13. ЕКОНОМІКА РОЗДІЛЕННЯ ПОВІТРЯ**

Витрата електроенергії на виробництво  $1 \text{ м}^3$  технологічного кисню чистотою 95 % дорівнює  $0,53 \text{ кВт} \cdot \text{год}$ , а на  $1 \text{ м}^3$  готового азоту —  $0,09 \text{ кВт} \cdot \text{год}$ .

Для задоволення великих споживачів газоподібних кисню й азоту звичайно будують установки розділення повітря відповідної потужності можливо ближче до споживача і транспортують ці гази трубопроводами.

Головними перевагами мембранного способу одержання азоту в порівнянні з низькотемпературним розділенням повітря і адсорбційною технологією вважається

- собівартість  $1 \text{ м}^3$  азоту — 0,15 грн;
- ресурс роботи установки — 180000 годин;
- низькі експлуатаційні витрати;
- короткий термін окупності;
- простота в обслуговуванні.

## Питання для самоперевірки

1. Які цикли глибокого охолодження застосовують для зрідження повітря і наступного його розділення?
2. Які продукти отримують на установках розділення повітря?
3. Які методи розділення повітря використовує сучасна промисловість?
4. Для якої мети застосовується ректифікація повітря? Поясніть принцип однократної і дворазової ректифікації повітря.
5. Перерахуйте переваги адсорбційного методу розділення повітря.
6. Обґрунтуйте застосування того чи іншого методу розділення повітря.
7. Як залежить тиск пари над зрідженим киснем від температури?
8. Чому необхідне очищення повітря від водяної пари, діоксиду вуглецю й ацетилену? Як очищають повітря від цих речовин на великих установках?
9. Поясніть за схемою, як працює агрегат розділення повітря АКТ-15.
10. Поясніть устрій регенератора в агрегаті АКТ-15.
11. Розповісти про основні принципи регулювання й автоматизації агрегату АКТ-15.
12. Поясніть за схемою, як працює агрегат розділення повітря КТ-70.
13. Поясніть устрій регенератора в агрегаті КТ-70.
14. Які переваги має мембранний метод розділення повітря?
15. Чому не можна зливати зріджений кисень в приміщенні?
16. Які витрати електроенергії на виробництво основних продуктів розділення повітря кріогенним методом?

## 2. ОЧИСТКА ПРИРОДНОГО ГАЗУ ВІД СПОЛУК СІРКИ

### 2.1. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ ТА ГОТОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

Природний, попутні газы, газы нафтопереробної промисловості та газы коксохімічних виробництв, які використовуються як вуглеводнева сировина для отримання водню та азотоводневої суміші (АВС), містять у своєму складі важкі вуглеводні, інертні та шкідливі домішки, які можуть отруювати каталізатори, що застосовуються для каталітичної конверсії, та викликати корозію технологічного обладнання. Тому для забезпечення ефективної роботи каталізаторів та обладнання шкідливі домішки видаляють або переводять в інертні газы, зокрема, оксид вуглецю (IV) виділяють та використовують для виробництва карбаміду та карбонатних солей.

Вуглеводневі газы різноманітних родовищ, окрім сірководню, можуть містити сірковуглець  $CS_2$ , сіркооксид вуглецю  $COS$ , тіофен  $C_4H_4S$  та меркаптани з загальною формулою  $RSH$ . Вміст сірчаних домішок в природних газях складає від 50 до  $800 \text{ мг/нм}^3$  (у перерахунку на сірку). За відсутності або незначного вмісту сполук сірки природні газы одоризують, тобто вводять в них домішки, що тхнуть. Зазвичайно одорантом є суміш 95 % етилмеркаптану  $C_2H_5SH$  та 5 % дисульфідну  $(C_2H_6S)_2$ , загальний вміст яких у природному газі не перевищує  $16 \text{ мг/нм}^3$ .

Як приклад склад природного газу надано в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Приблизний склад природного газу, % об.

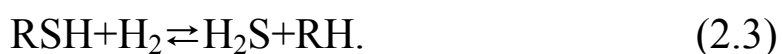
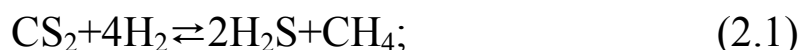
N <sub>2</sub> – 1,45	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> – 3,20	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> – 0,11
CO <sub>2</sub> – 0,08	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> – 1,14	
CH <sub>4</sub> – 93,70	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> – 0,32	

У такому газі вміст сірчистих сполук в перерахунку на H<sub>2</sub>S, мг/нм<sup>3</sup>: сірководень — 20; етилмеркаптан — 20; дисульфідиди — 15.

Допустимий вміст сірки у газі, що йде на каталітичну конверсію, складає 0,5 мг/нм<sup>3</sup>. Ще жорсткіші вимоги пред'являються до конвертованого газу, який потрапляє на низькотемпературну каталітичну конверсію оксиду вуглецю (II). Допустимий вміст сірки у такому газі не більше 0,1 мг/нм<sup>3</sup>.

## 2.2. ОСНОВИ ГІДРУВАННЯ СІРЧИСТИХ СПОЛУК У ПРИРОДНОМУ ГАЗІ

Наявні у природному газі сполуки сірки поглинаються оксидом цинку значно гірше за сірководень. Тому сіркові сполуки, що знаходяться у природному газі у вигляді меркаптанів, сульфідів, тіофенів, перед хемосорбційним поглинанням необхідно піддавати каталітичному гідруванню за реакціями:



Каталітичні реакції гідрування сіркових домішок проводять з метою утворення сірководню та органічних сполук, які не містять сірку та при подальшій переробці використовуються

як вуглеводнева сировина. Термодинамічний аналіз загальних реакцій гідрування (рисунок 2.1) показав, що вони протікають майже на 100 % у достатньо широкому інтервалі температур.

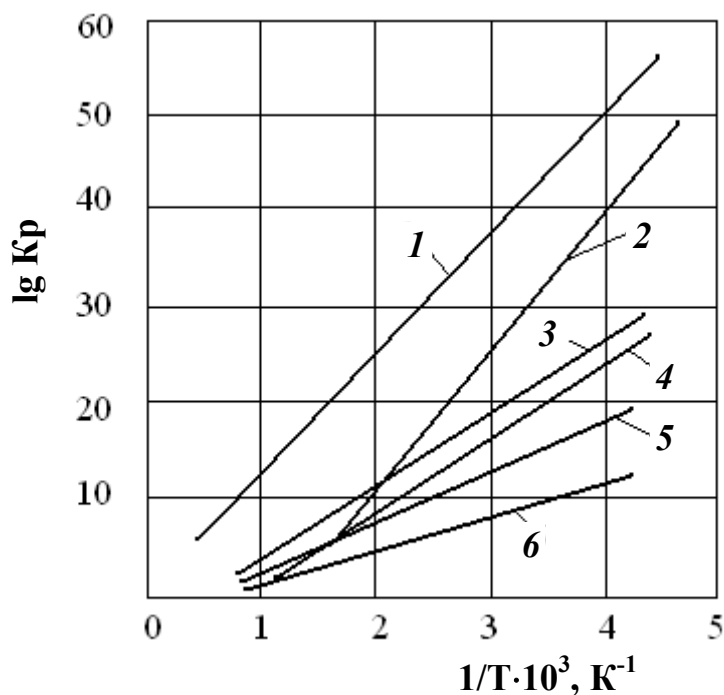


Рисунок 2.1. Залежність констант рівноваги  $K_p$  основних реакцій гідрування сіркоорганічних сполук від температури  $T$ : 1 — диметилдисульфід; 2 — тіофен; 3 — диетилсульфід; 4 — тетрагідротіофен; 5 — метилмеркаптан; 6 — фенілмеркаптан

Складніше утворення сірководню при гідруванні тіофенів. Наявність у газі сірководню знижує ефективність перетворення сіркоорганічних сполук.

Процес гідрування сіркоорганічних домішок відбувається при додаванні у природний газ водню або азотоводневої суміші у кількості 3—11 % мас. Найефективнішими є кобальт-молібденові (50 %  $CoO$ , 15 %  $MoO_3$ ) та нікель-молібденові (10 %  $NiO$ , 10 %  $MoO_3$ ) каталізатори, нанесені на оксид алюмінію. Активний стан каталітичної системи досягається після активації сульфидуванням оксидних сполук. Умови експлуатації



цих каталізаторів наступні: температурний інтервал 300—400 °С як при атмосферному, так і при підвищеному до 3,92 МПа тиску, об'ємна швидкість 1000—5000 год<sup>-1</sup>. Алюмо-нікельмолібденовий каталізатор термічно менш стабільний і механічно менш міцний.

Водень, який використовується для гідрування сіркоорганічних сполук, повинен бути повністю звільнений від каталітичних отрут — миш'яку, свинцю, хлору, ртуті. Концентрація аміаку у суміші АВС з природним газом не повинна перевищувати 0,1 % об. Щоб уникнути перегріву та отруєння каталізатору коксовими відкладеннями загальний вміст CO<sub>2</sub> та СО не повинен перевищувати 3,5 % об. Характеристики вітчизняного та деяких закордонних каталізаторів гідрування представлені у таблиці 2.2.

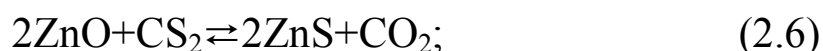
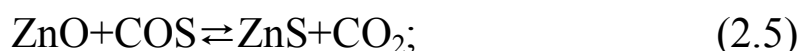
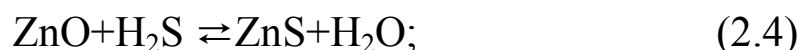
Таблиця 2.2. Технічні характеристики каталізаторів гідрування

Показники	АКМ ТУ 38-102294-77	С 49-1 (ССІ)	8199
Зовнішній вигляд	Формовані гранули блакитного кольору		
Розмір гранул, мм: діаметр	4-4,5	3	—
висота	4-5	3-15	—
Вміст активних речовин, % мас: оксид кобальту	не менше 4,0	12,2	—
триоксид молібдену	не менше 12,0	4,3	—
Насипна щільність, кг/м <sup>3</sup>	640-740	700	700
Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	не менше 100	167	234
Відносна активність за знесіркуванням, %	не менше 95	більше 95	—
Індекс міцності на розколювання по діаметру гранули, МПа	не менше 1,1	середнє 1,3	—
Вміст пилу та крихти, % мас	не більше 1,5	не більше 1,0	—

Добавка 5—7 % оксиду кремнію в алюмонікель-молібденовий каталізатор підвищує його механічну міцність.

### 2.3. ОЧИСТКА ПРИРОДНОГО ГАЗУ ВІД СІРКОВОДНЮ ОКСИДОМ ЦИНКУ

Друга стадія очистки природних газів від сірки — адсорбція домішок неорганічних сіркових сполук, в першу чергу сірководню, на твердих поглиначах. Процес хемосорбції сіркових домішок здійснюють на сорбентах, які містять оксид цинку, де загальні реакції протікають за наступною схемою:



Константи рівноваги реакцій поглинання сполук неорганічної сірки оксидом цинку надано в таблиці 2.3. Взаємодія сірчаних сполук з оксидом цинку практично необоротна, а через це є можливість повної очистки газу від цих домішок.

*Таблиця 2.3. Константи рівноваги реакцій поглинання сполук неорганічної сірки оксидом цинку*

Реакції	Константи рівноваги реакцій при температурі, К				
	470	570	670	770	870
(2.4)	$1,09 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^4$	$9,1 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	$7,1 \cdot 10^2$
(2.5)	$9,9 \cdot 10^8$	$1,25 \cdot 10^7$	$5,8 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$
(2.6)	$6,0 \cdot 10^{19}$	$1,10 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{13}$	$8,0 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{10}$

Сульфід цинку, який утворюється у відновлювальному середовищі, стабільний при температурі до 800 °С. Його термічна дисоціація та відновлення не спостерігаються. Оксиди вуглецю не взаємодіють з оксидними сполуками цинку. Процес поглинання сірки при наявності парів води сповільнюється.

На рівновагу реакції впливає водяна пара, котра може знаходитися в газі, що очищується, особливо у випадках очистки конвертованого газу від сірководню. Рівноважна концентрація сірководню знижується зі зменшенням температури і при збільшенні відношення пара:газ.

Широке промислове застосування мають два типи поглиначів на основі оксиду цинку: ДІАП-10, що містить тільки оксид цинку; ДІАП-10-2, до складу якого, окрім оксиду цинку, входить до 10 % мас. оксиду міді (II). Введення в сорбент сполук міді дозволило знизити температуру процесу очистки від 500 до 200—280 °С. При цьому об'ємна швидкість для повної очистки газу зберігається рівною  $\sim 1000 \text{ год}^{-1}$  та сіркоємність — не менше 25 % від загальної маси сорбенту. Для повнішого використання поглинача очистку можна проводити у двох послідовно працюючих апаратах.

Таблетковий поглинач ДІАП-10 ефективний при невеликих об'ємних швидкостях, температурі 300—410 °С та помірній концентрації сірчаних сполук (35—50 мг/м<sup>3</sup>).

Таблетковий поглинач ДІАП-10-2 має характеристики, аналогічні ДІАП-10, і може використовуватись при температурі 270—300 °С. Формований поглинач ефективний в умовах експлуатації при об'ємній швидкості 1000—1200 год<sup>-1</sup> та підвищеній концентрації сірчаних сполук у природному газі.

Технічні характеристики типових поглиначів на основі оксиду цинку надано в таблиці 2.4. Сіркоємність поглиначів складає 24—25 % мас.

**Таблиця 2.4. Технічні характеристики поглиначів на основі оксиду цинку**

Показники	ДІАП-10, у таблетках (ТУ6-03- 380-77)	ДІАП-10-ПС, формований (ТУ 6-03- 380-77)	ДІАП-10-2 (ТУ 6-03- 379-75)
Розмір гранул, мм			
Діаметр	5±1	4,5±1	5±1
Висота	5±1	8,0±3	5±1
Насипна щільність, г/см <sup>3</sup>	1600-1900	1100-1400	1700-1900
Склад, % мас. прожареної речовини:			
Цинку в перерахунку на ZnO, не менше	94	90	74
Магнію в перерахунку на MgO	-	6,5±1	-
Міді в перерахунку на CuO	-	-	10±1
Втрати при прожарюванні (900–1000°C), % мас, не більш	12	10	15
У тому числі вологи	5	5	5
У тому числі сірки	2	3	3
Сіркостійність при 400°C, % мас, не менше	24	25	-
Механічна міцність при роздавлюванні на торець середня, МПа, не менше	15	-	15
Індекс міцності при розколюванні гранули по діаметру, МПа, не менше	-	0,35	-
Вміст пилу та крихти, % мас, не більше	6	6	6

Поглиначі відрізняються один від одного за механічною міцністю та втратами при прожарюванні. Поглинач ДІАП-10-2 містить до 10 % міді, що зумовлює його більшу щільність. Поглинач ДІАП-10-ПС містить оксид магнію до 6,5 % при меншому вмісті оксиду цинку. Поглиначі типу ДІАП-10 практично повністю виділяють з газу сірководень, меркаптани, сіркооксид вуглецю, сірковуглець. Тіофен і органічні сульфіді поглинаються неповністю. Раніше регенерацію поглиначів здійснювали при температурі 500—550 °С потоком суміші повітря з добавкою азоту або водяної пари. При цьому сульфід цинку перетворювався в оксид цинку. Перегрів поглинача вище за 550 °С викликає зниження його поглинальної активності. Гази регенерації поглиначів містять сірчаний ангідрид. Наразі замість регенерації поглиначі піддають утилізації.

#### **2.4. ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ХЕМОСОРБЦІЙНО-КАТАЛІТИЧНОЇ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗУ ВІД СПОЛУК СІРКИ**

На рисунку 2.2 представлена принципова технологічна схема установки хемосорбційно-каталітичної очистки природного газу від сполук сірки.

Очистка природного газу на цій установці складається з таких стадій: стискання, нагрівання, каталітичне гідрування і хемосорбційне поглинання сірководню оксидом цинку.

Вихідний природний газ проходить крізь сепаратор 2 і потрапляє на перший ступінь компресора 5 і після стискання охолоджується в повітряному холодильнику 3 і знову піддається стисканню на другому ступені компресора 5, потім проходить підігрівник 6.

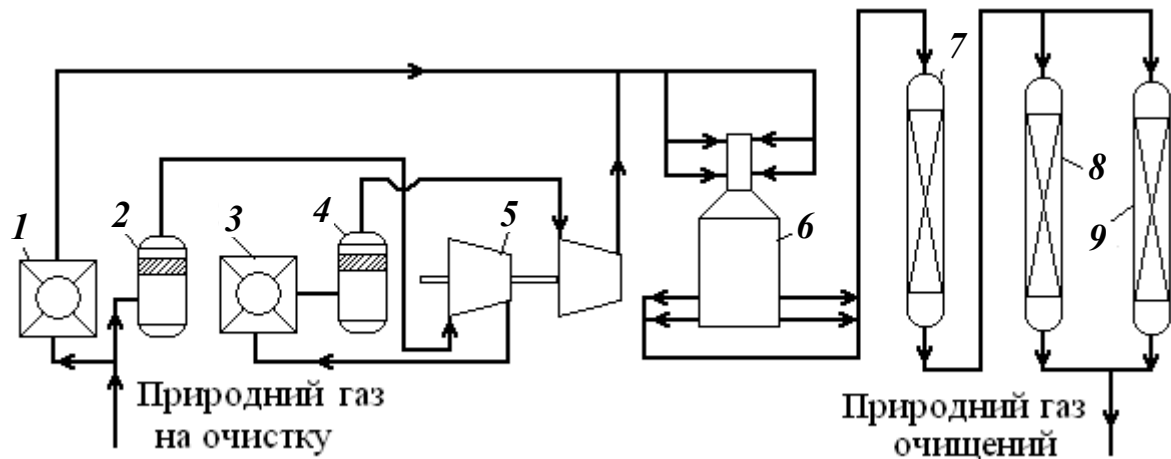


Рисунок 2.2. Технологічна схема установки хемосорбційно-каталітичної сіркоочистки: 1, 3 — повітряні холодильники; 2, 4 — сепаратори; 5 — багатоступеневий турбокомпресор; 6 — підігрівник; 7 — реактор гідрування сірчистих сполук; 8, 9 — адсорбери поглинання сірководню

Після другого ступеня компресора в природний газ додають азотоводневу суміш, щоб забезпечити концентрацію водню в природному газі 10—11 %, яка необхідна для протікання реакцій гідрування сірчистих сполук. В підігрівнику 6 природний газ нагрівається до температури 370—400°С і під тиском 4,3 МПа потрапляє до реактора каталітичної гідроочистки 7, в якому відбувається перетворення сіркоорганічних сполук в сірководень.

Для забезпечення заданого ступеню гідроочистки в природному газі підтримують концентрацію водню 0,125 моля на моль природного газу. Реактор гідроочистки завантажений двома шарами гранульованого алюмокобальтмолібденового каталізатору. Такий каталізатор витримує 4—5 років експлуатації. Каталізаторні шари розташовуються на колошникових решітках з двошаровими сітками. Далі природний газ проходить послідовно або паралельно два реактори 8 і 9, в яких відбува-

ється поглинання сірки і можливих залишків сіркоорганічних сполук оксидом цинку. Обидва реактори мають по 32 м<sup>3</sup> поглинача. Оксид цинку здатний поглинути до 18 % мас. сірки і перетворитися в сірчистий цинк. Коли це відбудеться, реактор виключають, вивантажують відпрацьований поглинач і завантажують нову порцію свіжого оксиду цинку.

Момент необхідності заміни поглинача встановлюється за підвищенням залишкового вмісту сірководню в очищеному газі до 0,5—3,0 мг/м<sup>3</sup>. Після заміни поглинача реактор нагрівають до 180—200 °С і знову включають у роботу.

Описана вище технологія хемосорбційно-каталітичної очистки природного газу передбачена в складі агрегатів синтезу аміаку, параметри роботи яких представлені в таблиці 2.5.

**Таблиця 2.5. Параметри роботи установок хемосорбційно-каталітичної очистки природного газу в агрегатах синтезу аміаку**

Показники	Гідрування	Поглинання
Продуктивність, м <sup>3</sup> /год агрегату потужністю, т/добу:		
1360	36000-38000	36000-38000
600	18000-20000	18000-20000
Об'єм завантаження каталізатору в агрегат потужністю 1360 т/добу, м <sup>3</sup> :		
АМ-70	44	61×2
АМ-76	22,2	61×2
Тиск в агрегаті, МПа потужністю		
1360 т/добу	3,8-4,5	3,8-4,5
600 т/добу	3,6-3,8	3,6-3,8
Температура, °С	390-405	360-395

## 2.5. ОЧИСТКА ПРИРОДНОГО ГАЗУ ВІД СПОЛУК СІРКИ НА ЦЕОЛІТАХ

Світове споживання цеолітів щорічно зростає на 12—15 %, а потреба в них випереджує пропозицію на 15—20 %. У світі виробництво цеолітів в обсязі близько 40 млн. т/рік забезпечується Китаєм, Кубою, Німеччиною, Японією, Південною Кореєю. Прибутковість виробництва промислової продукції на базі цеолітів складає від 30 до 50 %.

Цеоліти це природні і синтетичні алюмосилікати кристалічної структури, які утворені тетраедричними фрагментами  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  і  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ . Ці фрагменти об'єднані загальними вершинами у тримірний каркас, пронизаний порожнинами і каналами. Цеоліти розглядаються як молекулярні сита, які адсорбують тільки ті молекули, розмір яких менший за діаметр вхідних пір в порожнини. Штучні цеоліти виробляють марок А і Х, в яких в якості катіонів слугують іони  $\text{Na}^+$  і  $\text{Ca}^{2+}$ . Цеоліти марок NaA, CaA мають порожнини діаметром 11,4 Å і вхідні вікна 6,6 і 2,5 Å. У целітів марки NaX, CaX вікна мають діаметр 8—9 Å. Цеоліти застосовують у вигляді гранул, таблеток або кульок.

Природні цеоліти зустрічаються у вигляді мінералів, з яких промислову цінність мають клиноптилоліт, морденіт, шабазит. Синтетичні цеоліти одержують шляхом гідротермального синтезу при нагріванні до гелів, які утворюються при змішуванні розчину  $\text{NaAlO}_2$  і рідинного скла з наступним нагрівом до 200°C для створення пористого кристалічного порошку і його зневоднення та наступної грануляції або таблетування. Синтезовано більше 100 різних типів цеолітів, з яких особливо широко застосовують цеоліти типів А і Х. У якості ефективного адсорбенту для очистки природного газу від сірчистих сполук за-



стосовується цеоліт NaX. Технічна характеристика цеоліту марки NaX надана в таблиці 2.6.

*Таблиця 2.6. Технічна характеристика цеоліту NaX*

Показники	Значення
Насипна щільність, кг/м <sup>3</sup> , не менше	600
Вологоємність у динамічних умовах, г/дм <sup>3</sup> , не менше	4,9
Механічна міцність на розколювання, МПа (на середній діаметр куль), не менше	
4,5±0,5 мм	95
3,6±0,5 мм	100
2,0±0,5 мм	105
Втрати при прожарюванні, %, не більше	5

Повна адсорбційна ємність цеоліту NaX при 25°C складає за сірководнем — 165 г/дм<sup>3</sup>, за етилмеркаптаном — 190 г/дм<sup>3</sup>. Адсорбційна ємність вітчизняних синтетичних цеолітів по відношенню до сірководню представлена на рисунку 2.3. Видно, що найбільшу адсорбційну ємність має цеоліт типу NaX (за кордоном його прийнято позначати 13X), а найменшу — CaX.

Характерні умови роботи цеолітної сіркоочистки надано в таблиці 2.7.

*Таблиця 2.7. Характерні умови роботи цеолітної сіркоочистки*

Показники	Адсорбція	Регенерація
Рекомендоване число апаратів	2-4	2-4
Об'ємна швидкість, год <sup>-1</sup>	500-2500	100-400
Температура, °C	0-60	250-350
Тиск, МПа	0,2-6,0	0,1-0,3
Сіркоемність цеоліту в процесі насичення, %, не менше	1	-
Концентрація сірчистих сполук (S) у газах регенерації, г/м <sup>3</sup>		
середня		1 -5
пікова		15-25

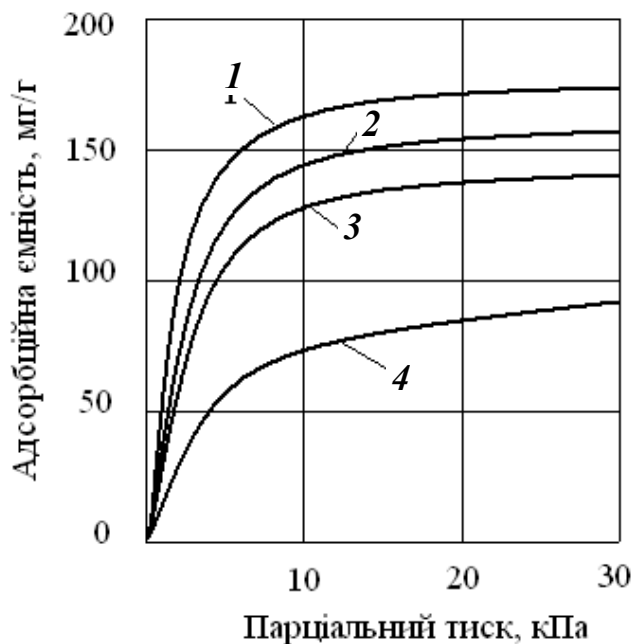


Рисунок 2.3. Адсорбційна ємність цеолітних сорбентів в залежності від парціального тиску сірководню: 1 — NaX; 2 — CaA; 3 — NaA; 4 — CaX при температурі 25 °C

Адсорбційні способи очистки природного газу від сірчистих сполук ґрунтуються на їх оборотній сорбції цеолітами.

Регенерація може проводитися за допомогою пари, повітря, очищеного газу при підвищеній температурі, зазвичай 100—350 °C. Принципову технологічну схему очистки природного газу на цеоліті показано на рисунку 2.4. Природний газ без нагріву послідовно проходить сепаратор 1, в якому очищується від сірки до залишкового вмісту 20—30 мг/м<sup>3</sup> і адсорбер 2, в якому здійснюється тонка очистка його на цеоліті до залишкового вмісту сірки 0,5—5,0 мг/м<sup>3</sup>.

Поступово шар цеоліту в адсорбері 2 насичується сірчистими сполуками і тому його перемикають на регенерацію, а в режим очистки включають адсорбер 3. Регенерація відбувається при температурі 230—350 °C. Для підтримки такої температури на установці передбачають нагрів газу водяною парою. Регенераційний газ потребує очистки від сірчистих сполук.

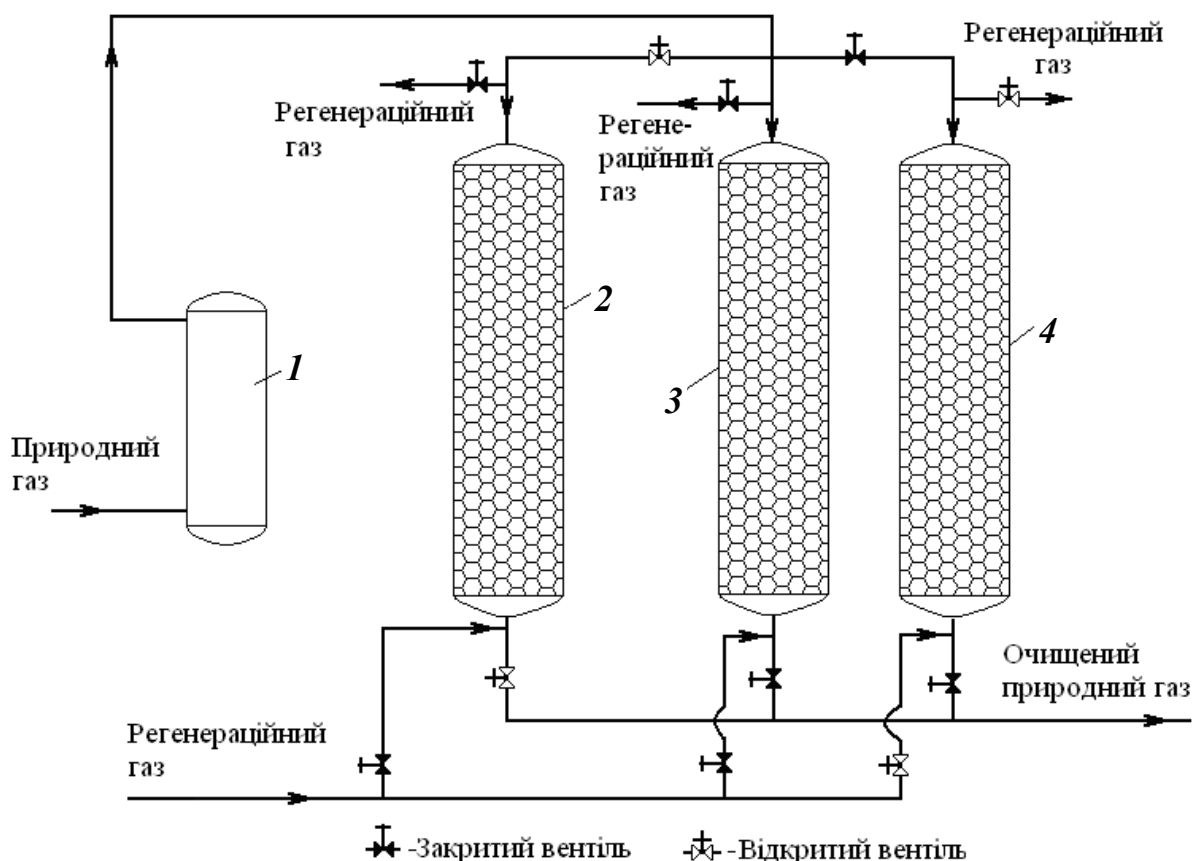


Рисунок 2.4. Принципова технологічна схема очистки природного газу на цеоліті: 1 — сепаратор; 2 — адсорбер у режимі очистки; 3 — резервний адсорбер; 4 — адсорбер у режимі регенерації

## 2.6. ОЧИСТКА ГАЗІВ НА МЕМБРАННИХ УСТАНОВКАХ

Традиційні методи очистки газів, зокрема природного газу, як відомо, потребують звичайно складного і громіздкого обладнання. Останнім часом знаходять застосування мембранні технології очистки газів.

Мембранний розподіл базується на селективній проникності компонентів газової суміші крізь мембрану. Звичайно мембрана являє собою жорстку селективно-проникну перегородку.

родку, що розділяє масообмінний апарат на дві робочі зони, у яких підтримують різні тиск і склад суміші, що розділяється. Мембранна технологія може бути використана для очистки природного газу до залишкового вмісту сірководню  $1 \text{ мг/м}^3$  і менше.

При розробці проекту мембранної установки необхідно враховувати наявність у початковій газовій суміші пилу, золи, смол, крапель води та легкоконденсованих вуглеводнів і т.і. Тому у всіх промислових системах, як правило, встановлюють апарати для осушки газів. У разі потреби після фільтрів може бути встановлений апарат для очистки газу від важких вуглеводнів. Іноді для того, щоб виключити осушку і при цьому уникнути конденсації пари води й утворення плівки рідини на мембранах, температуру початкового газу, що подається на установку, підтримують на  $10\text{—}12 \text{ }^\circ\text{C}$  вище температури точки роси газу, що очищується.

В установках очистки природного газу найбільше поширення одержали мембранні апарати на основі рулонних елементів, що мають щільність упакування мембран до  $1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$  і невеликий гідравлічний опір.

Застосування мембранних установок для очистки природного газу з малим вмістом домішок економічно вигідніше, ніж традиційні методи очистки. Капітальні й експлуатаційні витрати на мембранний процес відповідно на 25 і 60 % нижче, чим на традиційні.

## Питання для самоперевірки

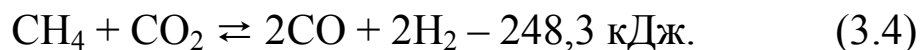
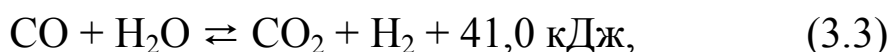
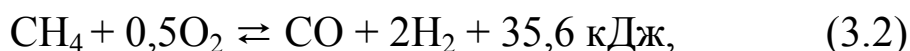
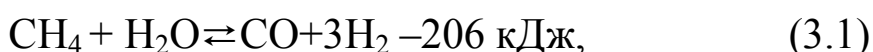
1. Склад природного газу (приблизний).
2. З якою метою здійснюється гідрування сірчистих сполук в природному газі?
3. Які каталізатори використовуються в процесі каталітичного гідрування сірчистих сполук в природному газі?
4. Перелічити отрутні речовини каталізаторів гідрування.
5. Які реакції відбуваються при хемосорбції сірчистих сполук на цинковому поглиначі?
6. Яку роль має об'ємна швидкість в процесах очистки природного газу?
7. Які поглиначі на основі цинку застосовують в процесах очистки природного газу?
8. Які апарати входять до установки хемосорбційно-каталітичної сіркоочистки?
9. За якими параметрами оцінюється робота установки хемосорбційно-каталітичної очистки природного газу в агрегатах синтезу аміаку?
10. Що таке цеоліти?
11. Перелічити характерні умови цеолітної очистки природного газу від сірчистих сполук.
12. Накреслити принципову технологічну схему очистки природного газу на цеоліті.
13. Чи може бути використана мембранна технологія очистки природного газу до залишкового вмісту сполук сірки 1 мг/м<sup>3</sup>?
14. В чому переваги мембранних процесів очистки над традиційними?

### 3. КАТАЛІТИЧНА КОНВЕРСІЯ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

#### 3.1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ КАТАЛІТИЧНОЇ КОНВЕРСІЇ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

Склад природного газу в залежності від родовища газу може змінюватись у наступних межах, % об'ємн:  $\text{CH}_4$  — 90—98;  $\text{C}_2\text{H}_6$  — 0,2—6;  $\text{C}_3\text{H}_8$  — 0,2—1,2;  $\text{CO}_2$  — 0,1—1,2;  $\text{N}_2+\text{Ar}$  — 0,1—1,6. В побіжному нафтовому газі вміст етану нижчий, ніж у природному газі. Основним компонентом газової сировини для виробництва водню є метан, тому далі будуть розглянуті теоретичні основи процесу конверсії метану.

В якості окислювачів для отримання із метану водню використовуються водяна пара та кисень. Для виробництва синтез-газу використовують також двооксид вуглецю. В основі процесів конверсії лежать наступні реакції:



Рівноважний склад продуктів цих реакцій можливо вирахувати за значенням констант рівноваги для заданих температур. Константа рівноваги реакції (3.2) така велика, що концентрація кисню, який не прореагував у рівноважній газовій суміші, практично дорівнює нулю, тобто можна вважати, що реакція йде вправо до кінця.

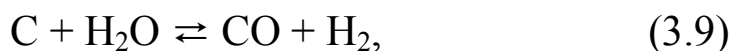
Реакції (3.1), (3.2) та (3.4) протікають зі збільшенням об'єму. Реакція (3.3) проходить без зміни об'єму. Оскільки наступні за конверсією метану процеси доцільно вести при підвищеному тиску, то для зниження витрат енергії на стискання газової суміші необхідно проводити конверсію метану теж під тиском. За реальними умовами ведення технологічних процесів реакції (3.1), (3.3) та (3.4) оборотні. Для кожної оборотної реакції є виразне рівноважне співвідношення між концентраціями речовин, яке при постійній температурі є незмінним. Воно визначається константою рівноваги. Для реакцій (3.1), (3.3) та (3.4) ці співвідношення відповідно дорівнюють:

$$K_{P_1} = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (3.5)$$

$$K_{P_3} = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (3.6)$$

$$K_{P_4} = \frac{P_{\text{CO}}^2 P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2}}. \quad (3.7)$$

Каталітична конверсія метану водяною парою протікає послідовно через наступні стадії:



Наявність таких стадій підтверджується тим, що на каталізаторі конверсії відбувається розпад метану на елементи, а при недостатці водяної пари на каталізаторі відкладається вуглець.

Встановлено, що конверсія метану з водяною парою може йти з достатньо високою швидкістю тільки при температурі вище 1300 °С. Але така температура неприйнятна для практики. Щоб зменшити температуру конверсії до 800—840 °С процес ведуть за присутності нікелевого каталізатору. При цьому в продуктах конверсії все ж залишається багато метану, який не встигає прореагувати. Тому конверсію ведуть у два ступені. Встановлено, що при взаємодії молекул метану з поверхнею нікелевого каталізатору утворюються хемосорбовані радикали  $\text{CH}_3$  та  $\text{CH}_2$ .

Швидкість окислення метану водяною парою на нікелевому каталізаторі у інтервалі температур 670—970 К описується емпіричним диференціальним рівнянням

$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}}, \quad (3.10)$$

де  $P$  з відповідним індексом — поточні парціальні тиски реагентів;  $k$  — константа швидкості,  $\text{МПа} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $\tau$  — час реакції, с.

Залежність константи швидкості реакції від температури для вказаного вище інтервалу температур, виражається рівнянням

$$k = 1,35 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(\frac{96,3}{RT}\right), \quad (3.11)$$

де 96,3 — енергія активації,  $\text{кДж/моль}$ ;  $R$  — газова стала,  $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

Швидкість конверсії метану водяною парою на нікелевому каталізаторі при температурах 1070 та 1170 К описується рівнянням:



$$\omega = k \frac{P_{\text{CH}_4}}{1 + \alpha \left( p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2} \right) + b p_{\text{CO}}}, \quad (3.12)$$

причому при 1070 К  $\alpha = 0,5$ ,  $b = 2$ ; при 1170 К  $\alpha = 0,2$ ,  $b = 0$ .

Вуглекислотна конверсія метану за термодинамікою, механізмом та кінетикою близька до такої ж для водяної конверсії. Сумарна швидкість процесу окислення метану киснем у межах температур 1000—1400 К, враховуючи практичну необоротність реакції, описується рівнянням

$$\omega = \kappa [\text{CH}_4]^m [\text{O}_2]^n, \quad (3.13)$$

де  $\omega$  — сумарна швидкість, моль/(мл·с);  $[\text{CH}_4]$ ,  $[\text{O}_2]$  — концентрація метану та кисню, мольні частки;  $m$ ,  $n$  — порядок реакції відповідно за метаном та киснем.

Для повнішої конверсії метану процес зазвичай ведуть з надлишком водяної пари порівняно зі стехіометричною кількістю. Рівноважний склад газової суміші (% об. у перерахунку на сухий газ), що утворюється при атмосферному тиску та співвідношенні  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$ , буде наступний:

T, °C	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
727	6,1	17,2	75,6	1,1
827	4,7	19,2	76,0	0,1
927	3,78	20,27	75,94	0,01

Залежність рівноважного складу газової суміші при відношенні  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1:2$  від тиску ілюструється даними таблиці 3.1.

**Таблиця 3.1. Рівноважний склад газової суміші при паровій конверсії метану ( $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$ )**

Температура, °C	Тиск, Па	Склад сухого конвертованого газу, % об.				Вологість, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
		CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
927	1,013 · 10 <sup>5</sup>	3,78	20,27	75,94	0,01	0,203
	10,13 · 10 <sup>5</sup>	3,99	19,75	75,22	1,04	0,216
	30,39 · 10 <sup>5</sup>	4,80	17,69	72,28	5,23	0,282
	45,5 · 10 <sup>5</sup>	5,14	16,77	70,88	7,21	0,312
1027	1,013 · 10 <sup>5</sup>	3,17	21,08	75,79	0,002	0,210
	10,13 · 10 <sup>5</sup>	3,21	20,94	75,65	0,20	0,213
	30,39 · 10 <sup>5</sup>	3,45	20,32	74,73	1,50	0,233
	45,2 · 10 <sup>5</sup>	3,60	19,91	74,13	2,36	0,246
1127	1,013 · 10 <sup>5</sup>	2,72	21,60	75,68	0,000	0,216
	10,13 · 10 <sup>5</sup>	2,72	21,58	75,65	0,045	0,217
	30,39 · 10 <sup>5</sup>	2,78	21,42	75,40	0,40	0,223
	45,21 · 10 <sup>5</sup>	2,82	21,30	75,21	0,67	0,227
1227	1,013 · 10 <sup>5</sup>	2,33	22,03	75,64	0,000	0,220
	10,13 · 10 <sup>5</sup>	2,38	22,02	75,59	0,010	0,221
	30,39 · 10 <sup>5</sup>	2,39	21,97	75,53	0,11	0,222
	45,2 · 10 <sup>5</sup>	2,41	21,49	75,46	0,19	0,223

З наведених вище даних видно, що при атмосферному тиску та відношенні  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1:2$  в умовах рівноваги достатньо повна конверсія метану досягається при температурах дещо вище 727 °C, застосування тиску при порівняних температурах значно знижує повноту конверсії. Так, при тиску 3 МПа достатньо повна конверсія у рівноважних умовах спостерігається лише при температурі біля 1100 °C. Отже, процес конверсії метану водяною парою потрібно проводити при високих температурах та з підведенням теплоти ззовні через ендотермічність процесу.

Теоретичний склад газу парової конверсії метану у температурному інтервалі 850—1200 °С можна визначити з рисунка 3.1.

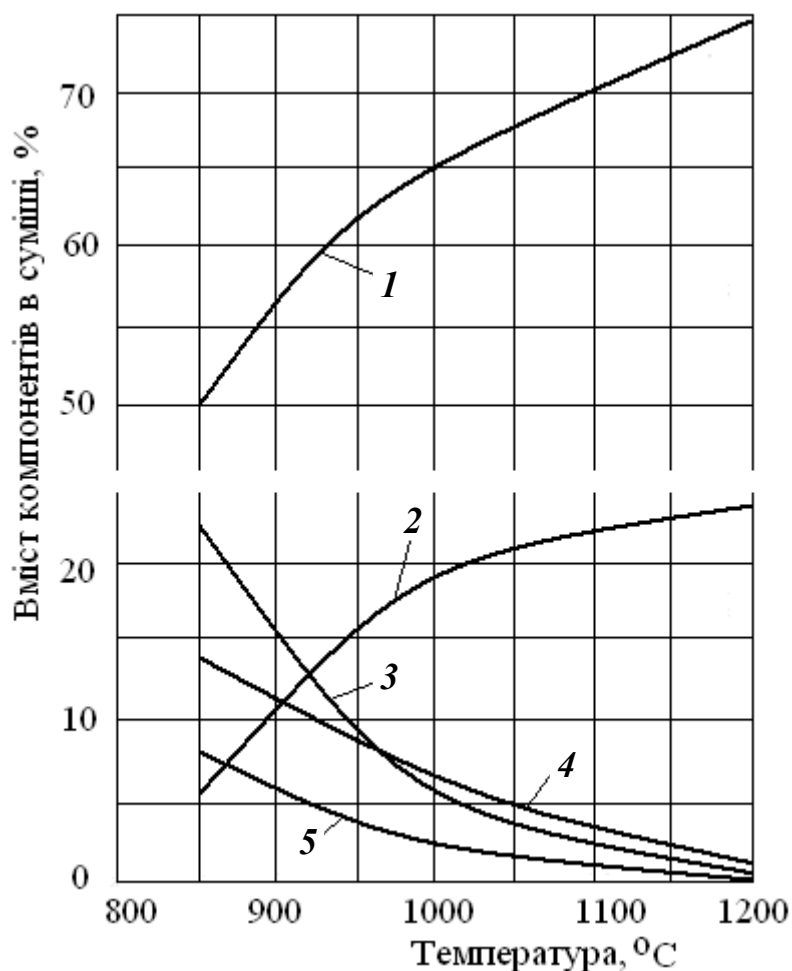


Рисунок 3.1. Залежність складу газової суміші, що утворюється у результаті реакції (3.1), (3.2), (3.3), від температури: 1 — водень; 2 — оксид вуглецю (II); 3 — метан; 4 — водяна пара; 5 — діоксид вуглецю

Видно, що з підвищенням температури реакції кількість метану, водяної пари та оксиду вуглецю (IV) зменшується, а кількість водню та оксиду вуглецю (II) зростає. Окрім того, при температурах вище 1200 °С можна отримати газ, що повністю складається з водню та оксиду вуглецю (II).

Автотермічний процес, тобто процес без підведення тепла ззовні, може бути здійснений шляхом поєднання конверсії метану відповідно з реакціями (3.1) та (3.2), тобто з використанням ендотермічного та екзотермічного процесів. Цей процес називається парокисневою конверсією, якщо у якості окислювачів використовують водяну пару, кисень та повітря.

Як той, так і інший процес знайшли застосування у промисловій практиці. При проведенні парокисневої конверсії отримують безазотистий конвертований газ, при проведенні парокисневоповітряної конверсії — конвертований газ, що містить азот у такій кількості, яка необхідна для отримання стехіометричної азотоводневої суміші для синтезу аміаку, тобто 75 % водню та 25 % азоту. Обидва процеси є екзотермічні. У таблиці 3.2 наведений рівноважний склад газової суміші при парокисневій конверсії метану для співвідношення  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 1 : 1 : 0,6$  при різних температурах та тисках.

Конверсію метану та його гомологів з водяною парою, з парокисневою або парокисневоповітряною сумішшю через малі швидкості процесів, ведуть за присутності каталізаторів, які, не впливаючи на константу рівноваги, прискорюють у рівній мірі як пряму, так і зворотну реакції. Крім того, застосування каталізаторів при відповідному надлишку окислювачів дозволяє виключити протікання реакції  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ .

Парова конверсія під тиском зазвичай застосовується лише для отримання водню. Виробництво азотоводневої суміші для синтезу аміаку доцільно організувати як двоступінчатий процес: парова конверсія під тиском у якості першого ступеню та пароповітряна конверсія під тиском — у якості другого ступеню. Це дозволяє використовувати теплоту екзотермічного процесу та отримати у кінцевому підсумку стехіометричну азотоводневу суміш.

Залежність складу газу, отриманого при неповному каталітичному окисленні природного газу, від співвідношення  $O_2 : CH_4$  та температури наведена у таблиці 3.2. Видно, що збільшення вмісту кисню у вихідному газі проти стехіометричного призводить до зниження виходів корисних компонентів ( $CO$ ,  $H_2$ ) за рахунок збільшення вмісту  $CO_2$  у кінцевому газі.

Таблиця 3.2. Залежність складу газу від співвідношення  $O_2 : CH_4$  та температури

Температура, °C	Співвідношення $O_2 : CH_4$	Склад кінцевого газу, % об'ємн.					Вихід $H_2+CO$ на $1\text{ м}^3$ вихідного газу, $\text{м}^3$
		$CO_2$	$CO$	$H_2$	$CH_4$	$N_2$	
900	0,50	2,8	31,8	62,4	0,2	2,8	2,8
	0,75	7,2	30,4	59,0	0,4	3,0	2,5
	1,00	18,2	26,4	52,0	0,4	3,0	1,6
1000	0,50	1,8	31,8	63,4	0,2	2,8	2,8
	0,75	6,4	31,8	58,8	0,0	3,0	2,5
	1,00	18,2	29,4	49,0	0,0	3,4	1,5
1100	0,50	1,6	32,8	62,2	0,4	8,0	2,4
	0,75	8,6	32,8	55,4	0,2	3,0	1,8
	1,00	17,4	30,6	48,0	0,0	4,0	1,2

Усі реакції конверсії метану у синтез-газ протікають зі збільшенням об'єму, в результаті чого підвищення тиску веде до зрушення рівноваги реакції конверсії вліво. Отже, з погляду термодинаміки підвищення тиску негативно впливає на хід процесу. Кількість залишкового метану у конвертованому газі приблизно пропорційна квадрату тиску. Однак негативний вплив тиску у повній мірі компенсується значним підвищенням температури у зоні реакції. При високих температурах, яких легко досягнути частковим окисленням вуглеводнів, умови рівноваги дозволяють отримати при високих тисках необхідний

вихід  $\text{H}_2$  та  $\text{CO}$  і допустиму залишкову кількість метану у конвертованому газі.

У разі використання отриманих газів для синтезів ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  та ін.) під високим тиском, реакції конверсії вуглеводнів дешевше проводити також при підвищеному тиску.

Тиск не впливає на рівновагу реакції (3.3), від якої залежить співвідношення між кількістю водню, діоксиду вуглецю (3.2), оксиду вуглецю (3.4) та водяної пари.

При застосуванні підвищеного тиску досягнути будь-якого ступеню перетворення метану можливо при високих температурах, що ілюструється даними таблиці 3.3.

В умовах високих тисків кращі результати отримують при конверсії гомологів метану (етан, пропан, бутан та ін.), так як ці гомологи взаємодіють з водяною парою при нижчих температурах (400—500 °C).

**Таблиця 3.3. Залежність вмісту метану у конвертованому газі від тиску та температури**

Тиск процесу, МПа	Необхідна температура, °C, процесу при вмісті метану у рівноважній суміші, % об.				
	5,0	2,0	1,0	0,5	0,2
0,101	-	700	-	-	800
1,013	800	870	950	950	1000
2,260	870	950	1000	1030	1100
4,520	940	1020	1080	1130	1200

### 3.2. КАТАЛІЗАТОРИ ПРОЦЕСУ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ

Найкращими каталізаторами для реакцій конверсії метану є нікелеві та кобальтові з добавками оксидів магнію, хрому, торію та ін. На таких каталізаторах рівновага досягається протягом 0,5—0,6 с при 700—900 °С.

Якість каталізатору в значній мірі залежить від природи носія, який визначає міцність каталізатору, поверхню його контакту та ін. Найчастіше у якості носія застосовують оксид алюмінію (глинозем), шамот та періклаз (плавлений оксид магнію). У деяких випадках каталізатори, що містять мідь, наносяться на кізельгур. Найбільше застосовують каталізатори наступного складу: 5 % Ni + 90 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1 % активаторів (MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Th<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) та 20 % металевого нікелю, 77 % оксиду алюмінію і 3% портландцементу. Останній каталізатор приготований шляхом просочення твердого носія розчином Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> з наступним прожарюванням каталізаторної маси та відновленням нікелю до металевого у струмені водню з температурою до 550 °С протягом 5 годин. Цей каталізатор найбільш активний та стійкий для конверсії метану при високому вмісті CO<sub>2</sub> у газі.

При каталітичній конверсії метану з киснем нікелевий каталізатор повинен мати більшу механічну та термічну стійкість, ніж каталізатор для конверсії метану з парою, так як процес кисневої конверсії метану протікає при вищих температурах. Для цього процесу пропонуються каталізатори, виготовлені з обпалених оксидів хрому, магнію та алюмінію, просочених розчином нітрату нікелю. Свіжозавантажені оксидні каталізатори до початку роботи повинні бути відновлені. Зазвичай процес відновлення нікелевих каталізаторів здійснюється воднем при температурі біля 400 °С або сумішшю метану та водяної пари при температурі 600—800 °С.

Характеристика каталізаторів конверсії метану, розроблених ДІАП та деякими американськими фірмами, наведена у таблиці 3.4.

**Таблиця 3.4. Загальні характеристики промислових каталізаторів конверсії метану**

Каталізатор; конверсія	Каталітична активність мг $\text{CH}_4$ /(год·см <sup>2</sup> ·Па), при температурі, °С			Щільність, кг/м <sup>3</sup>		Термін служби, рік
	700	800	900	дій- сна	уда- вана	
ДІАП-3; парокис- невоповітряна	2,4	4,1	5,8	4000	2300	3
ДІАП-8; парокис- нева та пароповіт- ряна	4,5	7,7	14,6	4000	1900	3
ДІАП-5; парова	3,9	6,9	13,9	3000	2100	3
ДІАП-16; парова	4,0	9,1	14,1	3200	2300	4
С-11-2 (США)	3,8	7,2	8,9	2900	1800	2-3
С-11-9(США); па- рова	5,7	12,3	18,2	4100	2600	3

У нашій промисловості для конверсії метану найбільше використовують каталізатор ДІАП-3, який має наступний склад: носій —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —93,6 %, активна частина  $\text{NiO}$  — 5,1 % та  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  — 1,8 %. Каталізатор виробляється у вигляді пігулок діаметром 12 мм та висотою 20 мм. Він добре зарекомендував себе для процесів конверсії метану з водяною парою при 700—900 °С та з киснем при 1000—1100 °С. Нікелеві каталізатори, застосовувані для конверсії метану, легко отруюються сірчистими сполуками. Сірководень або сіркоорганічні сполуки, що



наявні у газі, вступають у взаємодію з каталізатором, утворюючи NiS.

Отруєння каталізатора у значній мірі є оборотною реакцією, оскільки при продувці воднем каталізатор частково відновлюється за реакцією:



Однак повністю відновити каталізатор не вдається, і процес його дезактивації продовжується при переході на роботу з чистим газом. Дослідження показали, що для збереження стійкості каталізатору в інтервалі температур 400—800 °С необхідна ретельна очистка вихідних газів від сірчистих сполук.

При конверсії метану з киснем дезактивація каталізатору може наступити внаслідок відкладання в порах каталізатору коксу, що утворюється у процесі реакції.

До початку конверсії каталізатор відновлюють воднем, або сумішшю метану з водяною парою та киснем.

### **3.3. ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ І АПАРАТИ КАТАЛІТИЧНОЇ КОНВЕРСІЇ ПРИРОДНОГО ГАЗУ**

#### **3.3.1. Технологічна схема отримання синтез-газу в агрегаті синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу**

Принципова технологічна схема отримання синтез-газу в агрегаті синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу наведена на рисунку 3.2. Після очистки від сірчаних сполук до вмісту сірки не більше 0,5 мг/м<sup>3</sup> природний газ, змішаний з водяною парою до співвідношення пара : природний газ = 3,7 : 1, нагрівається в конвективній зоні трубчастої печі 3 і при температурі 370 °С і

тиску 3,9 МПа надходить на парову конверсію метану в трубчасту піч 3.

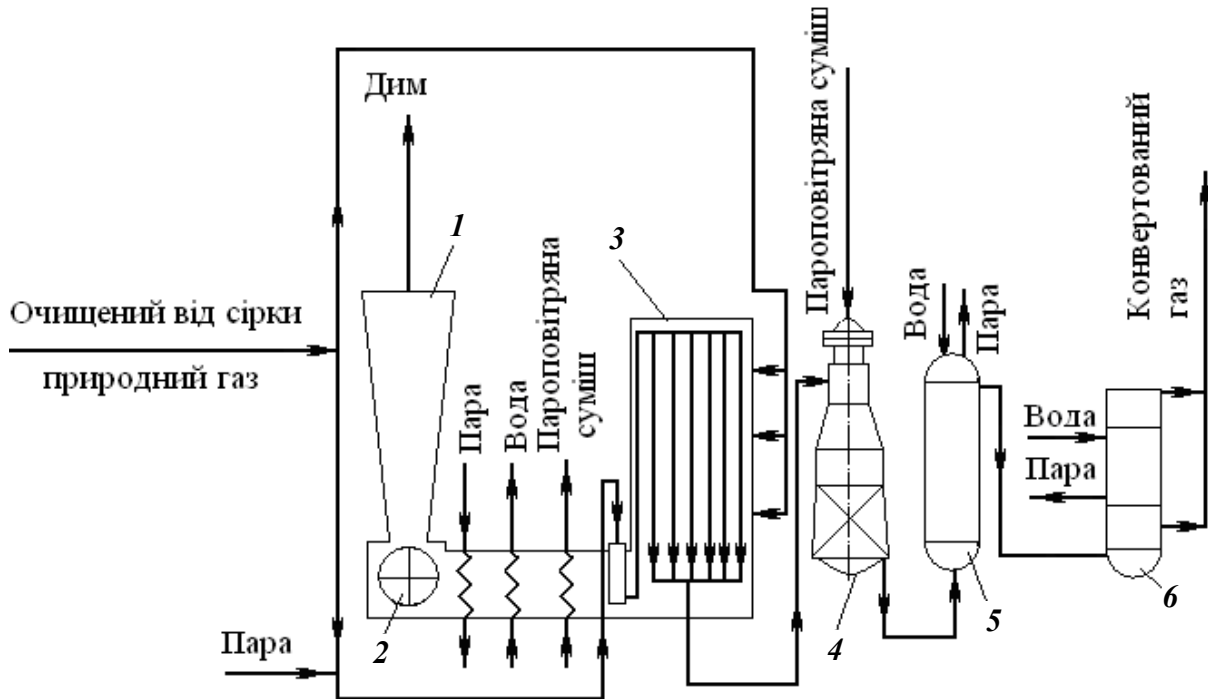


Рисунок 3.2. Технологічна схема отримання конвертованого газу в агрегат синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу: 1 — димова труба; 2 — димосос; 3 — трубчаста піч; 4 — шахтний конвертор; 5 — котли-утилізатори першого ступеню; 6 — котли-утилізатори другого ступеню

В реакційних трубах на нікелевім каталізаторі під тиском 3,6 МПа, при температурі на виході 830 °С та об'ємній швидкості 1750 год<sup>-1</sup> здійснюється ендотермічний процес парової конверсії метану та інших вуглеводнів з отриманням водню, оксидів вуглецю (II) та (IV) у співвідношенні, близькому до рівноваги, при температурі 730 °С. Вміст залишкового метану в конвертованому газі на виході з труб печі парової конверсії близький до рівноваги і складає 9,2—10,0 % об.

Теплоту, необхідну для ендотермічного процесу парової конверсії метану, отримують за рахунок спалювання суміші

природного газу з танковими та продувочними газами в пальниках, які розташовані на стелі печі між рядами реакційних труб. Теплова напруженість реакційних труб, віднесена до їх внутрішньої поверхні, складає  $350 \cdot 10^3$  кДж/(м<sup>2</sup> · год).

Розрахункова температура стінки труб складає 930 °С. Трубчаста піч, крім радіаційної зони з реакційними трубами, облаштована конвекційною зоною з блоком тепло-використовуючої апаратури і допоміжною піччю, в якій за рахунок спалювання природного газу створюється пара тиском 10,5 МПа. Димові гази після допоміжної печі надходять в конвекційну зону печі. Теплота димових газів, що виходять з печі, використовується:

- для підігріву парогазової суміші, яка надходить в реакційні труби, до температури 530 °С;
- для підігріву пароповітряної суміші, яка надходить в конвертор метану II ступеню, до температури 480 °С;
- для перегріву пари у двоступінчатому пароперегрівачі до 490 °С;
- для підігріву деаерованої води, яка надходить на живлення котлів, від 100 до 320 °С;
- для підігріву природного газу, що подається на спалювання в пальники трубчастої печі, до температури 150 °С.

Димові гази трубчастої печі з температурою 230 °С викидаються димосом 2 через димову трубу 1 в атмосферу. В нових технологічних схемах передбачена каталітична очистка димових газів від оксидів азоту.

Після трубчастої печі конвертована парогазова суміш по футерованому трубопроводу подається в шахтний конвертор метану другого ступеню 4. Конверсія залишкового метану в

ньому здійснюється паром та повітрям на нікелевому катализаторі.

В верхній частині шахтного конвертора розташований змішувач, до якого через центральну трубу надходить пароповітряна суміш з температурою 480 °С, а по кільцевому простору — парогазова суміш з температурою 830 °С. Повітря в конвертор подається відцентровим компресором з приводом від конденсаційної парової турбіни. Воно не повинно вміщувати сполук сірки і хлору.

Кількість повітря для процесу підбирають таким чином, щоб перед відділенням синтезу забезпечити співвідношення  $H_2 : N_2 = 3 : 1$ . Перед подачею в конвертор метану 4 в повітря постійно дозується пара з тиском 4,1 МПа і температурою 370 °С. Співвідношення пара : повітря складає 0,1 : 1.

Після змішувача паро-газоповітряна суміш надходить на нікелевий катализатор. Для запобігання перегріву і забезпечення нормальної роботи катализатору над ним в конверторі метану є вільний об'єм, де відбувається горіння частини газу з киснем повітря. Потім парогазова суміш проходить послідовно через шестигранні вогнетривкі плитки, які служать для рівномірного розподілу газового потоку по перерізу конвертора, шар термостійкого алюмохромового катализатору, а потім нікелевого катализатору. Процес конверсії метану здійснюється при температурі на виході 1000 °С та об'ємній швидкості 3500 год<sup>-1</sup>.

Залишковий вміст метану в сухому конвертованому газі складає 0,35—0,55 % об.

Конвертована парогазова суміш після шахтного конвертора метану охолоджується в котлах-утилізаторах I ступеню 5, II ступеню 6 і з температурою 380 °С та з додаванням води (для зволоження газу) направляється на конверсію оксиду вуглецю (II).

### 3.3.2. Технологічна схема парокисневої конверсії Природного газу під тиском 2 МПа

Природний газ, що містить не більш  $10 \text{ мг/нм}^3$  сірки, з тиском 1,2 МПа з газорозподіляючої станції надходить на прийом поршневого одноступінчатого компресора 1 (рисунок 3.3), після якого з температурою до  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  і тиском 2,4 МПа направляється в колектор природного газу і розподіляється по окремим агрегатам.

Із колектора природний газ з тиском 2,03—2,13 МПа надходить в міжтрубний простір теплообмінника природного газу 2, де змішується з водяною парою ( $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) до співвідношення пара : газ = 2:2,3 і нагрівається до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  конвертованим газом, що надходить із конвертора СО II ступеню 8. Після теплообмінника парогазова суміш надходить в трубчастий змішувач 4, де змішується з парокисневою сумішшю.

Кисень з цеху розділення повітря, пройшовши запірну і регулюючу арматуру, з тиском до 2,13 МПа і температурою до  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  надходить в парокисневий змішувач 3, куди дозується перегріта пара з температурою  $300\text{—}450 \text{ }^\circ\text{C}$  до співвідношення пара : кисень = 1:1,5. Парокиснева суміш з температурою  $250\text{—}350 \text{ }^\circ\text{C}$  подається на змішування з природним газом в змішувач 3.

Із змішувача 3 парогазокиснева суміш (співвідношення кисень і природний газ = 0,657 : 1, пара : газ = 1:3) з температурою  $350\text{—}400 \text{ }^\circ\text{C}$  проходить змішувальний канал і входить зверху в конвертор метану 5, прямуючи безпосередньо на каталізатор.

У конверторі метану 5 на нікелевому каталізаторі спочатку протікають головним чином екзотермічні реакції взаємодії метану з киснем, в результаті чого температура в контактній зоні підвищується до  $1010 \text{ }^\circ\text{C}$ . Потім ідуть ендотермічні реакції

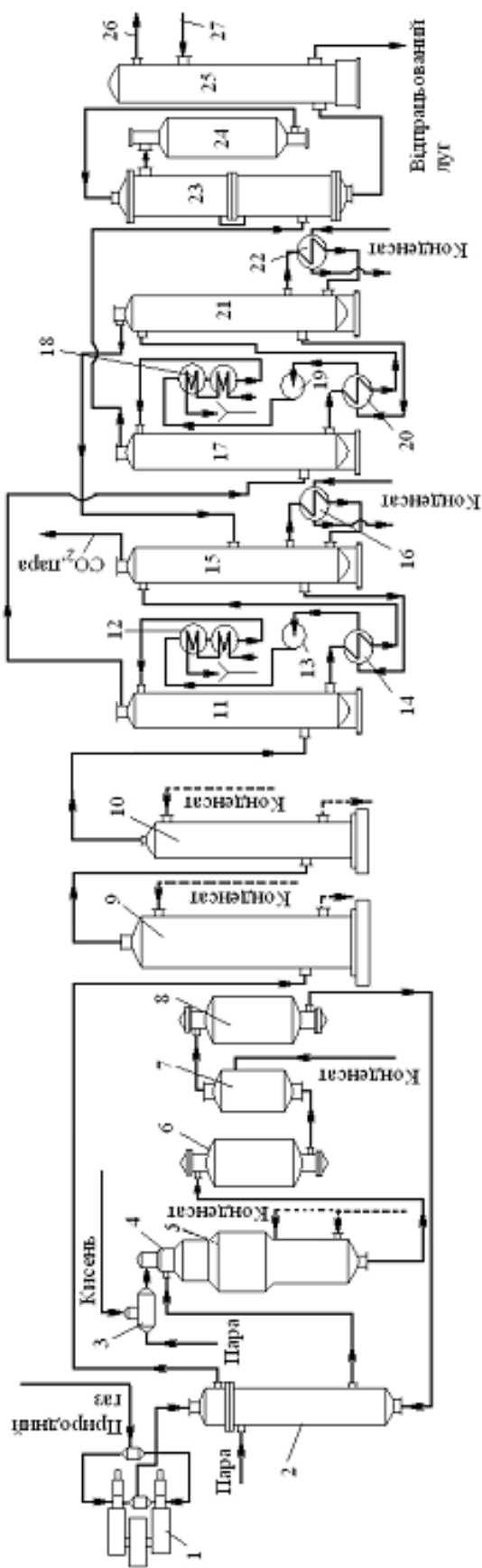


Рисунок 3.3. Технологічна схема парокисневої конверсії природного газу під тиском 2 МПа: 1 — компресор; 2 — теплообмінник природного газу; 3 — змішувач; 4 — трубчастий змішувач; 5 — конвертор метану; 6 — конвертор CO I ступеню; 7 — випарник конвертора CO; 8 — конвертор CO II ступеню; 9 — скруббер-охолоджувач I ступеню; 10 — скруббер-охолоджувач II ступеню; 11 — абсорбер; 12 — водяний холодильник; 13, 19 — насоси; 14 — теплообмінник; 15 — регенератор I ступеню; 16, 22 — виносні кип'ятильники регенераторів MEA-розчину; 17 — абсорбер II ступеню; 18 — холодильник; 20, 23 — теплообмінники; 21 — регенератор II ступеню; 24 — апарат очищення; 25 — скруббер; 26 — очищений конвертований газ в блок промивки зрідженим азотом; 27 — луг на зрошення

взаємодії метану з водяною парою і  $\text{CO}_2$ , завдяки чому температура газової суміші, що виходить із конвертора, знижується до 850—900 °С.

Після конвертора метану конвертований газ із вмістом  $\text{CH}_4$  не більш 0,5 % об. надходить у зволожувач, конструктивно суміщений з конвертором метану, в якому за рахунок випаровування введеного конденсату охолоджується до температури 360—420 °С і насичується водяними парами до співвідношення 0,7 : 1.

Зволожений конвертований газ прямує на конверсію оксиду вуглецю (II). Щоб запобігти підвищенню температури парогазової суміші, що надходить в конвертор  $\text{CO}$ , передбачена аварійна автоматична подача насиченої пари в зволожувач конвертора метану. При температурі вище 450 °С відбувається автоматична зупинка агрегата шляхом дії блокування.

Конверсію оксиду вуглецю (II) проводять в два ступені, що дає можливість використовувати великі швидкості реакції при високих температурах в початковій стадії і більший ступінь перетворення  $\text{CO}$  при нижчих температурах в кінцевій стадії процесу.

Між ступенями знаходиться випарник 7, на насадку якого за допомогою форсунок вприскується конденсат. Кількістю конденсату регулюється температура на виході з конвертора  $\text{CO}$  II ступеню.

В конверторах  $\text{CO}$  I і II ступеню (6 і 8) на залізохромовому каталізаторі при температурі до 500 °С здійснюється конверсія  $\text{CO}$  з водяною парою до вмісту в конвертованому газі 3,8—4,0 %  $\text{CO}$ . Після конвертору  $\text{CO}$  II ступеню конвертований газ ( $\text{CO}$  не більш 2,5 %,  $\text{CO}_2$  — 25 %) з температурою до 440 °С направляється в теплообмінник природного газу 2, де охолоджується до 320 °С і надходить у нижню частину скрубера-

охолоджувача I ступеню 9. В скрубєрі 9 газ охолоджується циркулюючим конденсатом до температури 140 °С з одночасною конденсацією більшої частини водяної пари.

Циркулюючий конденсат нагрівається в скрубєрі до 175 °С, потім подається насосом на кип'ятильники регенераторів розчину МЕА 16, 22, де охолоджується до 135 °С і повертається у верхню частину скрубєра I ступеню. Створений в скрубєрі газовий конденсат виводиться з циклу, причому кількість вивідного конденсату залежить від рівня в скрубєрі, який підтримується автоматично. Частина цього конденсату подається на вприскування в зволожувач конвертора метану 5 і в випарник конвертора СО 7.

Охолодження газу до температури 40 °С проводиться циркулюючим конденсатом в скрубєрі-охолоджувачі II ступеню 10, тут же проходить майже повна конденсація водяної пари.

Конвертований газ після скрубєра II ступеню зі вмістом СО<sub>2</sub> до 25 % об. і СО до 3 % об. прямує на очищення від оксиду вуглецю (IV), яке проводиться 20-ти і 12 %-ми розчинами МЕА.

Після конверсії оксиду вуглецю (II) конвертований газ з температурою до 40 °С надходить в перший ступінь абсорбції — абсорбер 11, що зрошується 20 %-м розчином МЕА. Проходячи абсорбер 11, конвертований газ, що містить до 4 % об. СО<sub>2</sub>, надходить в абсорбер II ступеню 17, який зрошується 12 %-м розчином МЕА.

Після II ступеню очищення конвертований газ із вмістом СО<sub>2</sub> не більш 40 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> прямує на каталітичне очищення від оксидів азоту і на доочистку.

Абсорбція СО<sub>2</sub> проходить на ситчастих тарілках. Насичені оксидом вуглецю (IV) розчини МЕА регенерують в регенераторах. Розчин з нижньої частини абсорберу I ступеню зі вміс-



том  $\text{CO}_2$  до 75 г/л і температурою до 40 °С надходить в трубний простір теплообмінника 14, де підігрівається до 100 °С розчином, який проходить протитечією міжтрубним простором. Після теплообмінника розчин направляєється в регенератор 15, де переміщується вниз по насадці з ситчастих тарілок і підігрівається зустрічним потоком парів, завдяки чому відбувається виділення з розчину поглиненого оксиду вуглецю (IV). Остаточна десорбція  $\text{CO}_2$  із розчину відбувається при кип'ятінні його в виносних кип'ятильниках 16 за рахунок теплоти циркуляційного конденсату, який надходить із скрубера-охолоджувача I ступеню 9 з температурою 175 °С. Додатково розчин підігрівається гарячою парогазовою сумішшю, що надходить з регенератора II ступеню 21 безпосередньо в регенератор I ступеню 15.

Регенований розчин при температурі 120 °С і залишковим вмістом  $\text{CO}_2$  до 25 г/л проходить теплообмінник 14, де охолоджується до 70 °С, віддаючи теплоту розчину, який знов надходить на регенерацію. Після охолодження розчин насосом 13 через водяний холодильник 12 подається на зрошування абсорбера I ступеню. Схема регенерації розчину MEA після абсорбера II ступеню 17 аналогічна. Теплоту, необхідну для регенерації розчину, також передає гарячий конденсат, який надходить з відділення конверсії циклу скрубера-охолоджувача I ступеню в кип'ятильники 22.

Розчин MEA, насичений  $\text{CO}_2$  до 35 г/л, з нижньої частини абсорбера II ступеню 17 з температурою до 50 °С проходить по трубках теплообмінника 20, де підігрівається до 110 °С за рахунок теплообміну з регенованим розчином. Після регенератора 21 розчин з температурою до 130 °С і залишковим вмістом  $\text{CO}_2$  до 6 г/л проходить по міжтрубному простору теплообмінника 20, охолоджується до 60 °С і насосом 19 через холодиль-

ник 18 з температурою не вище 35 °С подається на зрошування абсорбера II ступеню 17.

Гази десорбції, які виходять з регенератора II ступеня —  $\text{H}_2\text{O}$  85 % об.,  $\text{CO}_2$  — 15 % об. — з температурою до 125 °С надходять в регенератор I ступеня. З регенератора газ десорбції (до 45 % об.  $\text{CO}_2$ ) з температурою до 106 °С надходять в скруббер-охолоджувач, який зрошується циркулюючим конденсатом, де при охолодженні до 40 °С відбувається конденсація водяної пари. Оксид вуглецю (IV) (98,5—99,5 % об.  $\text{CO}_2$ ) надходить до споживача.

В схемах виробництва аміаку з природного газу з промивкою газу від оксиду вуглецю (II) зрідженим азотом з метою забезпечення безпечних умов роботи застосовують тонку очистку від оксиду азоту (II) та ацетилену. Агрегат каталітичної очистки конвертованого газу від оксиду азоту (II) та ацетилену розташовують в загальній схемі отримання конвертованого газу між установкою очистки від  $\text{CO}_2$  з блоками промивки зрідженим азотом від  $\text{CO}$ .

Після МЕА очистки від  $\text{CO}_2$  конвертований газ із вмістом оксиду азоту до  $0,5 \text{ см}^3/\text{м}^3$  надходить в міжтрубний простір теплообмінника 23, де підігрівається за рахунок теплоти газу, який виходить з апарату очистки 24, а потім надходить в апарат очищення. Очищений газ надходить зверху і проходить по центральній трубі апарату, в якій знаходиться підігрівач. Тут газ додатково нагрівається до температури реакції, потім надходить по кільцевому зазору у верхню частину апарату і проходить зверху вниз через паладієво-рутений каталізатор, на якому при температурі до 220 °С проходить відновлення  $\text{NO}$ . Очищений газ, що виходить знизу, містить до  $0,01 \text{ см}^3/\text{м}^3$   $\text{NO}$ . Одночасно в результаті побічних реакцій в конвертованому газі збільшується вміст  $\text{CO}_2$  до  $2000 \text{ см}^3/\text{м}^3$ . Для видалення  $\text{CO}_2$  газ

після теплообмінника 23 при температурі до 40 °С прямує в скруббер 25, що зрошується розчином із концентрацією NaOH до 90 г/л. Очищений газ зі вмістом CO<sub>2</sub> не більш 10 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> подається в блоки промивання зрідженим азотом.

### 3.3.3. Одноступінчаста каталітична конверсія природного газу парокисневоповітряною сумішшю

Технологічна схема одноступінчастої конверсії природного газу показана на рисунку 3.4.

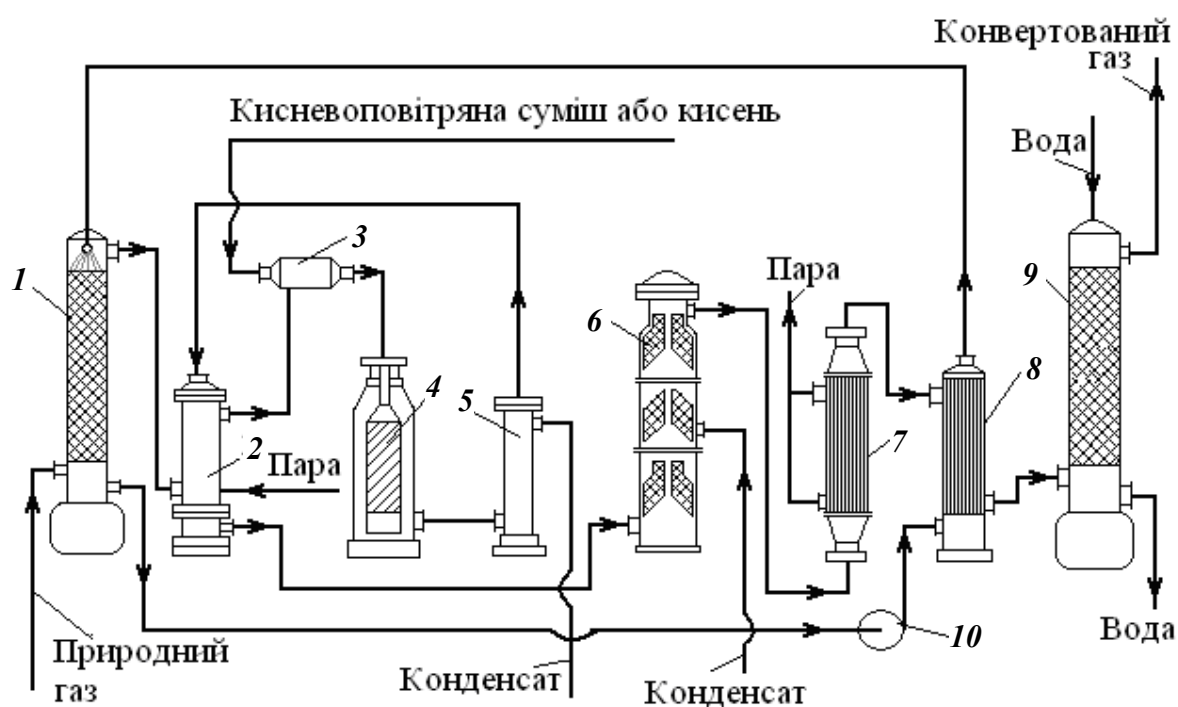


Рисунок 3.4. Одноступінчаста каталітична конверсія природного газу парокисневоповітряною сумішшю: 1 — сатураційна башта; 2, 8 — теплообмінники; 3 — змішувач; 4 — конвертор метану; 5 — зволожувач; 6 — конвертор CO; 7 — котел-утилізатор; 9 — конденсаційна башта; 10 — насос

Природний газ під тиском 0,17 МПа надходить в сатураційну башту 1, насадка якої зрошується гарячою водою (85 °С), в результаті чого газ нагрівається до 80 °С і відповідно цій температурі насичується парами води до об'ємного співвідношення пара : газ = 0,4:1. При цьому вода охолоджується до 60 °С. На охолодження 4000 м<sup>3</sup>/год потрібно 80 м<sup>3</sup> води. Співвідношення пара : газ в конверторі 4 зазвичай підтримується рівним 1. Водяна пара додається до суміші в теплообміннику 2. Завдяки значному надлишку водяної пари зменшується протікання шкідливих реакцій крекінгу метану з виділенням сажі.

В теплообміннику 2 парогазова суміш нагрівається до 500 °С конвертованим газом і надходить у змішувач 3, де змішується з кисневоповітряною сумішшю, що знаходиться в колекторі під тиском 0,17 МПа і містить 40—60 % об. О<sub>2</sub>. Щоб виключити можливість попадання природного газу в колектор і створення вибухонебезпечної суміші, на лінії кисневоповітряного потоку встановлюють зворотний гідрозатвор.

Повнота змішування парогазової і кисневоповітряної суміші в змішувачі 3 досягається перетинанням їх потоків. Швидкість потоку парогазової суміші в 2,5 рази перевищує швидкість потоку кисневоповітряної суміші. Зі змішувача 3 парогазокисневоповітряна суміш, що має температуру 400 °С, проходить з більшою швидкістю змішувальний канал і, надходячи в конвертор метану 4 зверху, прямує безпосередньо на каталізатор.

В конверторі 4 на нікелевому каталізаторі спочатку протікають головним чином екзотермічні реакції взаємодії метану з киснем, в результаті чого температура в контактній зоні підвищується до 1100 °С. Потім протікають ендотермічні реакції взаємодії метану з водяною парою, завдяки чому температура

газової суміші на виході з конвертора знижується до 855—900 °С.

Склад конвертованого газу, % об.:  $H_2$  — 51—54;  $N_2$  — 19—22;  $CO$  — 19—22;  $CO_2$  — 7—7,5;  $CH_4$  — до 0,52;  $Ar$  — до 0,35.

З конвертора газ прямує у зволожувач 5, в якому охолоджується до 640 °С внаслідок випаровування конденсату, що додається, і насичується водяними парами до співвідношення газ : пара = (0,5...0,7) : 1. Зволожений газ надходить в теплообмінник 2, де, нагріваючи парогазову суміш, охолоджується до температури не вище 440 °С. Кількістю добавленого конденсату регулюється температура газу, що надходить в конвертор метану.

З теплообмінника 2 конвертований газ надходить в конвертор  $CO$  6. Перед цим до газу додають ретурні гази з відділення регенерації мідно-аміачного розчину і необхідну кількість водяної пари. Температура парогазової суміші на вході до конвертору оксиду вуглецю (II) складає 400 °С.

В конверторі 6 на залізохромовому каталізаторі при 400 °С і надлишковому тиску 0,07 МПа здійснюється конверсія оксиду вуглецю (II) водяною парою до вмісту в конвертованому газі 3,8—4 % об.  $CO$ . Конверсію оксиду вуглецю (II) проводять в два ступені. Між ступенями конвертора знаходиться випарник, на насадку якого подається конденсат. Кількістю конденсату регулюється температура газу на виході з конвертора 6.

З конвертора оксиду вуглецю (II) газ при температурі 440 °С надходить в котел-утилізатор 7, де в результаті охолодження газу до 200 °С отримують насичену водяну пару з тиском 0,81 МПа. З котла-утилізатора газ прямує в теплообмінник 8, де підігріває до 85 °С воду, що циркулює між сатураційною баштою 1 і теплообмінником 8. Циркуляція води здійснюється

за допомогою насосу 10. Кількість води, що випаровується в сатураційній башті, компенсується додаванням в цикл пом'якшеної води. Воду вводять в нижню частину сатураційної башти. В теплообміннику 8 конвертований газ охолоджується від 200 до 80 °С. Остаточне охолодження до 25 °С здійснюється в конденсаційній башті 9, що зрошується оборотною водою (200 м<sup>3</sup>/год). Далі охолоджений конвертований газ збирається в загальний колектор і через газгольдер прямує в відділення компресії.

Приблизні витратні коефіцієнти на 1 т аміаку при використанні різних схем конверсії природного газу наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5. Витратні коефіцієнти на 1 т NH<sub>3</sub>

Витрати	Агрегат 1360 т/добу (АМ-76)	Агрегат 600 т/добу	Парокиснева конверсія під тиском	Парокиснево-повітряна конверсія без тиску
Природний газ, м <sup>3</sup>	1190	1062,5	950,47	874,4
Електроенергія, кВт·год	78	684	1043	1113
Пара, т	-	-	1,836	2,515
Вода оборотна, м <sup>3</sup>	139	312,6	303	246
Вода хім. очищена, м <sup>3</sup>	5,44	3,83	-	-
Конденсат, т	-	-	0,088	-
Відходи: пара, конденсат, т	0,393	1,2	-	0,77

Аналіз даних, наведених в таблиці, свідчить про те, що високопродуктивний агрегат аміаку потужністю 1360 т/добу споживає, в порівнянні з іншими агрегатами, мінімальну кіль-

кість електроенергії, меншу кількість оборотної води і зовсім не споживає водяної пари, однак витрачає більше природного газу і використовує хімічноочищену воду високої якості.

Агрегати аміаку потужністю 600 т/добу аналогічні за технологією, однак вони працюють не за енерготехнологічною схемою, без отримання пари високих параметрів і потребують разом з високими витратами природного газу і високих витрат електроенергії. В результаті технічно-економічні показники цих агрегатів програють агрегатам потужністю 1360 т/добу.

Агрегати парокисневої конверсії під тиском і парокисневоповітряної конверсії без тиску при низькій продуктивності відзначаються високими витратами електроенергії та водяної пари і значно програють за технічно-економічними показниками сучасним потужним енерготехнологічним агрегатам аміаку.

Витрати сировини і енергії в агрегатах потужністю 1360 т/добу до недавнього часу складали 89 % (якщо прийняти витрати сировини на базі парокисневоповітряної конверсії природного газу за 100 %), у той час як на базі парокисневої конверсії вони дорівнюють 96 %, а на агрегатах потужністю 600 т/добу — 91 %. В майбутньому цю оцінку слід скорегувати у зв'язку зі зростанням ціни на природний газ, а також зі зменшенням затрат енергії на збагачення повітря, зокрема мембранним способом.

### **3.4. ОСНОВНЕ ТЕХНОЛОГІЧНЕ ОБЛАДНАННЯ**

Нові технічні досягнення, велика одинична потужність, підвищені вимоги до надійності роботи зумовили рішення, які прийняті до конструкцій технологічного обладнання.

### 3.4.1. Багаторядкова трубчаста піч

В багатотоннажних установках виробництва аміаку і водню найбільше розповсюдження отримали прямоточні багаторядкові трубчасті печі з верхнім полум'яним обігрівом. Трубчаста піч (рисунок 3.5) складається з двох блоків: топкової (радіаційної) камери і блоку використання теплоти димових газів (камери конвекції) з вбудованою допоміжною піччю. До основних переваг таких печей належать їх компактність і відносно невеликі теплові витрати. В радіаційній камері паралельно встановлено дванадцять трубних екранів, кожний з яких об'єднує сорок дві реакційні труби.

Діаметр реакційної труби 114×21 мм, висота біля 11 м, довжина частини, що обігривається, 9 м, матеріал — жаростійка сталь типу 0X20H25C2. Труби кожного ряду заварені в нижній збірник-колектор з інтервалом між трубами 230 мм. Колектор діаметром 142×19 мм виготовлений з нікелю, футерований блоками з легкого вогнетривкого бетону. Реакційні труби підвішені до несучих балок на пружинах; секції труб вільно висять в топковому просторі. В печі (рисунок 3.5) розташовані наступні за ходом димових газів підігрівачі: підігрівач вихідної парогазової суміші 17, підігрівач пароповітряної суміші (ППС) 16, два ступені підігрівача пари (10,8 МПа) 18, економайзер живильної води 19, підігрівник паливного газу 20. Продуктивність трубчастої печі за природним газом складає 38—40 тис. нм<sup>3</sup>/год.

Під час нагріву печі відбувається рівномірне подовження труб усього ряду (секції). Кільцеві зазори між реакційними трубами і склепінням топкової камери ущільнюють вогнетривкими сальниковими пристроями.



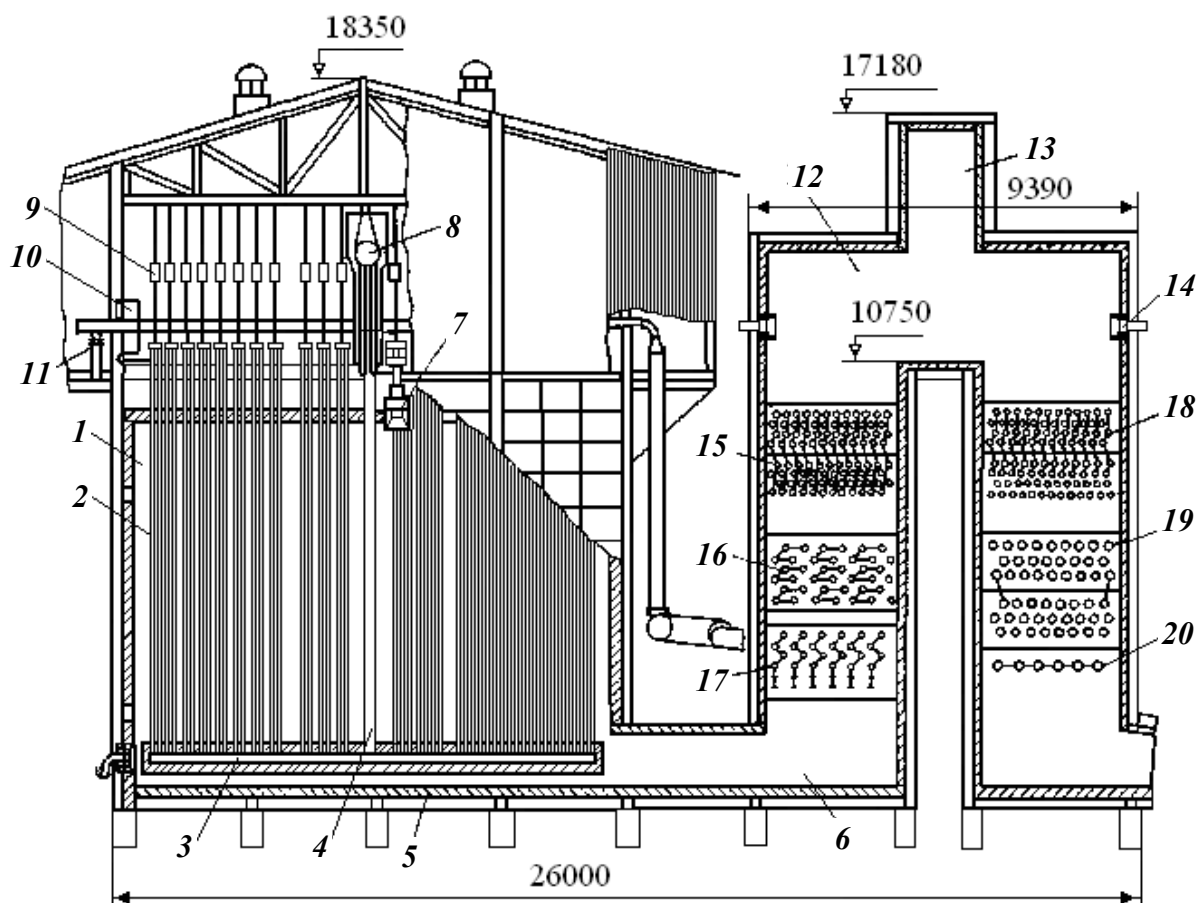
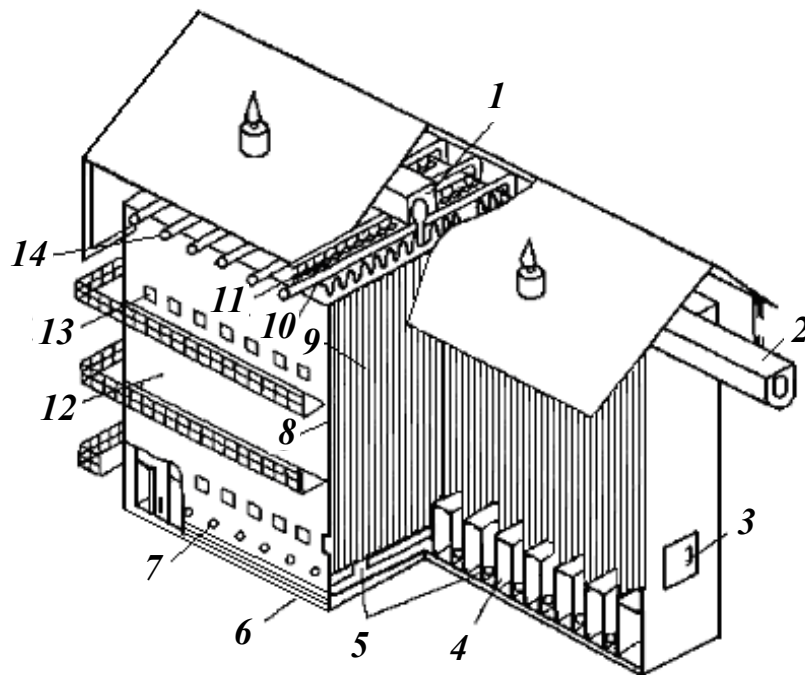


Рисунок 3.5. Багаторядна трубчаста піч первинного риформінгу природного газу: 1 — топкова (реакційна) камера; 2 — реакційна труба з каталізатором; 3 — нижній колектор; 4 — секційна труба для відводу газу; 5 — футеровка; 6 — газохід; 7 — інжекційний пальник в склепінні; 8 — газозбірний колектор; 9 — система пружинної підвіски; 10 — газова труба; 11 — газовий колектор конвертованого газу; 12 — конвективна камера; 13 — газохід допоміжного котла; 14 — допоміжні пальники; 15 — другий ступінь пароперегрівника; 16 — підігрівник пароповітряної суміші; 17 — підігрівник парогазової суміші; 18 — перший ступінь пароперегрівника; 19 — економайзер; 20 — підігрівник паливного газу

Парогазова суміш (ПГС) (рисунок 3.6) із секційних колекторів рівномірно розподіляється по газопровідним трубам 10 між реакційними трубами 9. В реакційних трубах на нікелевому каталізаторі відбувається парова конверсія вуглеводнів при

температурі 800—825 °С. Конвертований газ із труб попадає в секційні колектори 5 і по газовідвідним трубам 8 надходить в загальний збірний колектор 2, футерований з середини теплоізоляційним бетоном і розташований в водяній сорочці 1. Надалі конвертований газ надходить в змішувач шахтного реактора пароповітряної конверсії.



*Рисунок 3.6.* Загальний вигляд топкової (радіантної) камери багаторядної трубчастої печі: 1 — водяна сорочка; 2 — загальний футерований колектор конвертованого газу; 3 — люк-лаз; 4 — збірні газоходи; 5 — нижні секційні колектори; 6 — футеровка; 7 — додаткові пальники; 8 — газовідвідна секційна труба; 9 — реакційні труби; 10 — труби для підводу газу; 11 — основні пальники камери; 12 — корпус камери; 13 — оглядове вікно; 14 — колектори парогазової суміші

Топкова камера футерована двома шарами високоякісного легкого шамоту. Загальна товщина футерівки складає близько 150 мм. Температура зовнішньої металевої оболонки печі не

повинна перевищувати 60 °С. Вогнетривкі блоки склепіння топкової камери підвішені на металевих шарнірних гаках. Камера обладнана оглядовими вікнами, люками-лазами 3 та облицьована зварним сталевим кожухом товщиною 5 мм.

Обігрів реакційних труб здійснюється факельними інжекційними пальниками 11, встановленими в склепінні камери між рядами реакційних труб. 12 рядів реакційних труб обігріваються форсунками (13 рядів по 20 шт.). Димові гази відводяться через газоходи 4, розташовані між трубними екранами в нижній частині топкової камери, і при температурі 900—1100 °С надходять в конвективну камеру. В торцевій стіні кожного газоходу встановлені додаткові форсунки 7, необхідні для розігріву печі. Після виводу печі на нормальний режим роботи ці форсунки повністю виключають. Димові гази після конвективної камери димососами при температурі не більше 160—200 °С викидаються через димову трубу в атмосферу.

Контроль за температурним режимом печі та управління всіма технологічними процесами здійснюється з центрального пульта управління агрегату (ЦПУ). Основним недоліком радіаційної камери трубчастої печі цього типу є те, що відключити одну чи декілька реакційних труб (при їх аварійному стані) без зупинки всього агрегату неможливо.

### **3.4.2. Шахтний реактор пароповітряної конверсії**

Шахтний реактор (рисунок 3.7) призначений для проведення практично повної конверсії метану, який залишився в газі після трубчастої печі, і введення в склад отриманого технологічного газу необхідної кількості атмосферного азоту.

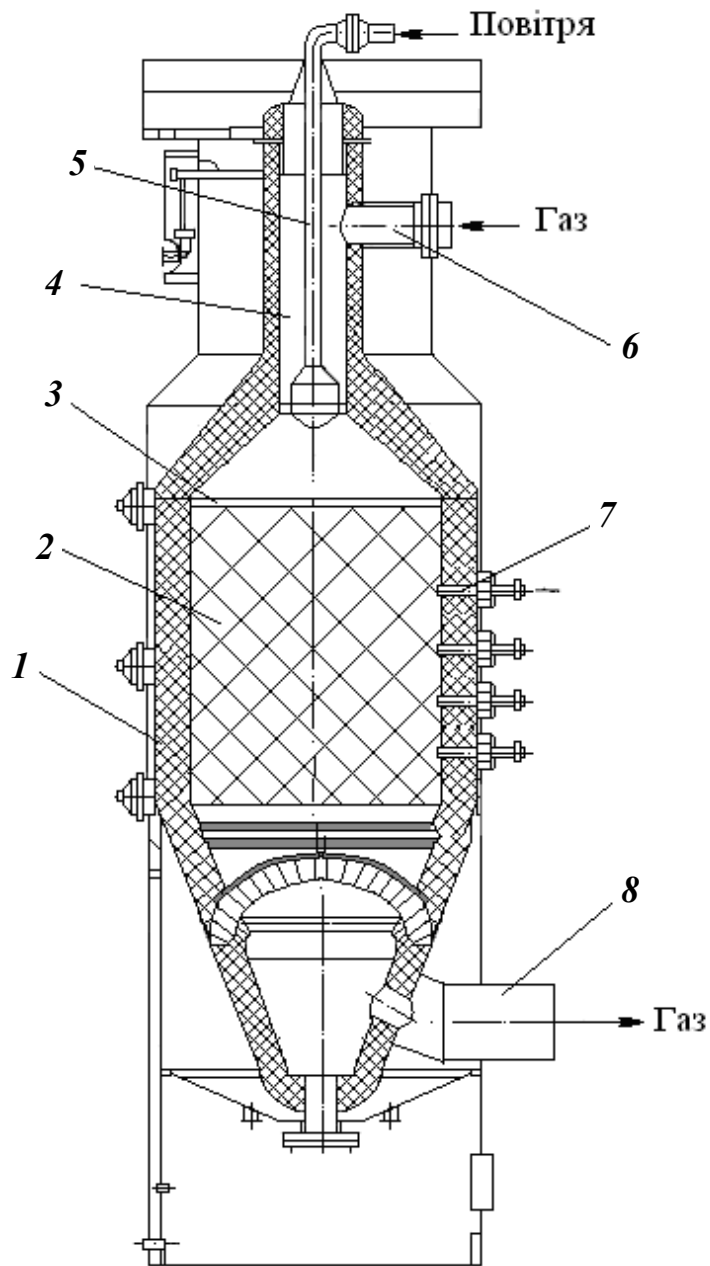


Рисунок 3.7. Шахтний реактор: 1 — футерований корпус; 2 — каталізатор; 3 — решітка; 4 — змішувач-пальник; 5 — центральна труба; 6 — штуцер вводу газу первинного риформінгу; 7 — термopара; 8 — штуцер виводу конвертованого газу

Апарат являє собою вертикально розміщену обичайку з котельної сталі з внутрішньої футеровкою. Верхня конусна частина апарату слугує основою привареного до неї корпусу змі-

шувальної камери. Нижня частина обичайки закінчується конічним днищем з двома боковими відводами конвертованого газу. В середині реактор футерований монолітним вогнетривким бетоном товщиною біля 300 мм. Опорне склепіння і насадкові тіла, що застосовуються в середині апарату, виконані з корунду високої чистоти.

Шахтний реактор повністю заведений у водяну сорочку. В блоці парового риформінгу природного газу він скомпонований з трубчастою піччю, котлами-утилізаторами і парозбірником.

Конвертований газ при температурі 830 °С поступає з трубчастої печі по футерованому колектору у змішувач шахтного реактора, туди ж компресором подається технологічне повітря. Газ в корпус змішувача вводять тангенціально, повітря — зверху. Температура парокисневої суміші на вході в реактор складає 500 °С.

При змішуванні потоків швидкість витікання повітря з сопла розподільчого пристрою досягає 60 м/с, швидкість руху газу в циліндричній частині змішувача — 20 м/с.

Середня температура парогазової суміші над каталізатором після зв'язування кисню повітря паливними компонентами конвертованого газу, головним чином воднем, дорівнює 1300 °С.

Схема завантаження апарату: на опорне склепіння, що виготовлене з фасонних корундових виробів, вкладають три прошарки корундових куль з діаметрами відповідно 70, 50 і 20 мм, потім поміщають нікелевий кільцеподібний чи циліндричний каталізатор обсягом 32 м<sup>3</sup>, далі — 6 м<sup>3</sup> вогнетривкового матеріалу.

Плитки, вкладені в центрі, під розподільувачем повітря, отворів не мають. Така конструкція розподіляючої корундової

решітки над шаром каталізатора забезпечує низькі температурні градієнти в поперечній перетині шару каталізатору і рівномірне розподілення потоків газу в шарах. Загальний опір апарату при проектному навантаженні не повинен перевищувати 0,01 МПа. Температура газу на виході з реактора не перевищує 1000 °С.

### **3.5. КОНТРОЛЬ І АВТОМАТИЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ КОНВЕРСІЇ**

Управління технологічним процесом конверсії ведуть за витратою природного газу з єдиного центрального пункту управління, з якого здійснюються дистанційний пуск, контроль і управління нормальним режимом процесу. За необхідності легко виконується перехід з автоматичного на ручне дистанційне управління.

Автоматично підтримується температура основних газових потоків природного газу, парогазової суміші перед подаванням в трубчасту піч і на виході з неї, пароповітряної суміші перед надходженням в конвертор метану другого ступеню, димових газів в обох камерах печі, конвертованого газу перед конверторами СО першого і другого ступеню. Окрім того, є захисні блокування, що дозволяють безпечно зупинити агрегат, наприклад, при припиненні подавання природного газу, пари чи технологічного повітря.

Схемою автоматизації процесів передбачається автоматичне регулювання основних параметрів, що забезпечує стабілізацію заданих технологічних режимів; автоматичний контроль за ходом процесу; сигналізацію про аварійні відхилення основних параметрів і про стан агрегатів; автоматичний пере-

хід агрегатів в безпечне положення при аварійному порушенні технологічного режиму.

Стала робота агрегатів конверсії метану і оксиду вуглецю залежить, головним чином, від правильного співвідношення кількостей газу, пари і кисневоповітряної суміші, що надходять на конверсію. Автоматичне регулювання даних вузлів вирішується наступним чином: регулятором витрат газу задається і підтримується постійна кількість газу, що подається в агрегат. Необхідне співвідношення газ : пара забезпечується за допомогою регулятора, який діє на регулюючий клапан.

Захисні блокування діють при зниженні витрат газу, пари, киснево-повітряної суміші нижче дозволених меж, а також при значному підвищенні температури газової суміші в змішувальному каналі конвертора метану, при підвищенні опору в змішувачі — шляхом відключення за допомогою клапанів, які відсікають подачу природного газу і кисневоповітряної суміші в агрегати і одночасно включають подачу в них азоту. Спрацьовування захисних блокувань супроводжується світлозвуковою аварійною сигналізацією.

### **Питання для самоперевірки**

1. З яких речовин складається природний газ?
2. За якими реакціями йде процес конверсії метану?
3. Що таке константа швидкості реакції і як вона залежить від температури?
4. Чому з підвищенням температури концентрація метану, водяної пари та двооксиду вуглецю в конвертованому газі зменшується, а концентрація водню та монооксиду вуглецю зростає?

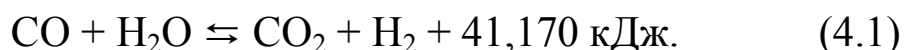
5. Яким чином можна досягти автотермічності процесу конверсії метану?
6. Чому вигідно конверсію природного газу здійснювати у два ступені?
7. Пояснити вплив тиску на процес конверсії метану.
8. Які каталізатори застосовують в процесах конверсії природного газу?
9. З яких апаратів складається технологічна схема отримання синтез-газу в агрегаті синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу?
10. Який процес здійснюється на другому ступені конверсії метану?
11. Розповісти про особливості одноступінчастої каталітичної конверсії природного газу.
12. На яких агрегатах конверсії природного газу досягаються найкращі витратні коефіцієнти сировини і чому так?
13. Устрій і особливості конструкційно-технологічної схеми печі первинного риформінгу природного газу агрегату виробництва аміаку потужністю 1360 т/добу.
14. Конструкція і технологічний режим роботи шахтного реактора.
15. Які параметри регулюються і контролюються в процесах каталітичної конверсії природного газу?



## 4. КОНВЕРСІЯ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ (II) ВОДЯНОЮ ПАРОЮ

### 4.1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ КОНВЕРСІЇ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ (II) ВОДЯНОЮ ПАРОЮ

У результаті конверсії різними окислювачами метан перетворюється переважно у водень та оксид вуглецю (II). Подальшою технологічною стадією переробки метану у водень є конверсія оксиду вуглецю (II) водяною паром:



Підвищенню виходу водню сприяє зниження температури конверсії. Тиск не впливає на термодинамічну рівновагу, однак позитивно позначається на кінетичних факторах і продуктивності системи.

Константа рівноваги цієї реакції описується рівнянням

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}}{C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad (4.2)$$

де  $P_{\text{CO}_2}$ ,  $P_{\text{H}_2}$ ,  $P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  — рівноважні парціальні тиски відповідних компонентів;  $C_{\text{CO}_2}$ ,  $C_{\text{H}_2}$ ,  $C_{\text{CO}}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  — концентрації компонентів.

Виразивши парціальні тиски через рівноважний ступінь перетворення  $X_p$  та початкові концентрації компонентів реакції, одержуємо:

$$K_p = \frac{(c_0 + a_0 X_p) \cdot (b_0 + a_0 X_p)}{(a_0 + a_0 X_p) \cdot (n_0 - a_0 X_p)}, \quad (4.3)$$

де  $a_0$ ,  $b_0$  та  $c_0$  — відповідно початкові концентрації CO,  $H_2$  та  $CO_2$  — частки одиниці;  $n_0$  — відношення об'ємів водяної пари та сухого газу у вихідній суміші.

Користуючись цим рівнянням, можна розрахувати рівноважний ступінь перетворення для різних умов, задаючись температурою процесу, складом вихідного газу та співвідношенням пара : газ.

Залежність константи рівноваги від температури має вигляд:

$$\lg K_p = \frac{2217,5}{T} + 0,2971 \lg T + 0,3525 \cdot 10^{-3} T - 0,0508 \cdot 10^{-6} T^2 - 3,26. \quad (4.4)$$

На рисунку 4.1 представлена залежність рівноважного ступеню перетворення CO від температури та співвідношення обсягів пара : газ у вихідній паро-газовій суміші. Склад газу, % об.: CO — 25,0;  $CO_2$  — 2,8;  $H_2$  — 67,7;  $N_2$  — 4,5.

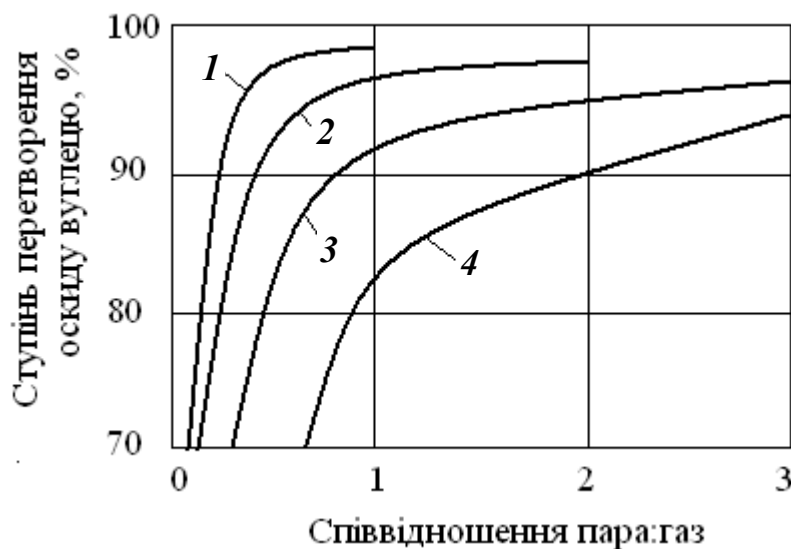


Рисунок 4.1. Залежність рівноважного ступеню перетворення оксиду вуглецю (II) від співвідношення пара:газ та температури, К: 1 — 473; 2 — 573; 3 — 673; 4 — 773

Видно, що збільшення співвідношення пара : газ вище  $2 : 1$  недоцільно, оскільки рівноважний ступінь перетворення оксиду вуглецю (II) підвищується незначно, в той же час потужність виробництва зменшується. Оптимальна температура процесу визначається типом та активністю каталізатору, заданим ступенем перетворення CO та вибором технологічної схеми конверсії CO.

При пониженій температурі витрати водяної пари можна зменшити, що не позначається різко на ступені перетворення, який у даному випадку може бути доволі високим.

У промислових умовах процес конверсії оксиду вуглецю (II) проводять ступінчато. У першому ступені на оксидному середньотемпературному залізохромовому каталізаторі підтримують температуру 710—740 К, забезпечуючи високу інтенсивність процесу, не побоюючись неповного перетворення CO, обумовленого станом рівноваги. У другому ступені на низькотемпературному каталізаторі при 500—550 К та низькій концентрації CO на вході (3—6 % об.) процес проводять фактично до рівноваги. Така схема дозволяє підвищити ступінь перетворення оксиду вуглецю (II), знизити витрати водяної пари та збільшити вихід основного продукту — водню.

## **4.2. КАТАЛІЗАТОРИ КОНВЕРСІЇ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ (II) ВОДЯНОЮ ПАРОЮ**

Реакція конверсії оксиду вуглецю (II) водяною парою має достатню швидкість лише за присутності каталізаторів. На прискорення цього процесу впливають оксиди заліза, хрому, кобальту, нікелю. Оксиди міді мають більшу активність, ніж оксиди заліза, однак через схильність до швидкого отруювання

сірчистими сполуками вони довгий час не знаходили широкого застосування.

Останнього часу як у нашій країні, так і за кордоном широко розповсюдження отримали порівняно дешеві середньотемпературні залізохромові каталізатори. Основні характеристики таких каталізаторів наведені у таблиці 4.1.

Видно, що один з найважливіших показників каталізатору, а саме його активність, поки ще невисокий. Тому першочерговою задачею в удосконаленні залізохромових каталізаторів є розробка методів підвищення їх активності. У процесі конверсії СО домішки сірчистих сполук у контактній масі гідруються до сірководню, забруднюючи конвертований газ, і впливають на активність низькотемпературного мідьвмісного каталізатору другого ступеню конверсії оксиду вуглецю (II).

Таблиця 4.1. Фізико-хімічна характеристика каталізаторів

Тип каталізатору, виробник	Розмір гранул, мм	Вміст компонентів, % мас			Насипна маса, кг/лм <sup>3</sup>	Загальний обсяг пор, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	Активність
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>				
82	8×5	92	7,5	0,35	1,1	0,646	60	1,0-1,3
482	8×8	92,5	7,3	0,30	1,7	0,579	124	0,9-1,1
М-482	8×8	91,7	7,2	0,60	1,55	0,498	61	0,6-0,8
1030 (Лейне Верке)	6×6	90,2	7,9	0,38	1,3	0,525	176	0,8-0,9
ВТК-4 (Польща)	8×8	88,6	7,4	1,2	1,4	0,473	99	0,9
ВТК (Румунія)	10×12	90,5	10,4	1,3	-	0,441	75	-
С-12-1 (США)	10×5	87,0	11,8	0,4	1,2	0,525	246	0,75-1,3
С-3А (США)	6×6	89,3	7,8	0,43	-	-	-	0,9
15-4 (Англія)	9×9	89,2	8,0	0,29	1,25	0,674	236	0,8
К-6-10 (БАСФ)	6×6	88,1	10,1	0,26	1,0	0,776	138	0,75

Пориста структура каталізаторів конверсії СО, виготовлених різними способами, відрізняється головним чином обсягом пор, що впливає на насипну масу. Чим вище пористість, тим менша насипна маса і, отже, менша витрата каталізатору на завантаження реактора. Відновлені каталізатори в процесі промислової експлуатації мало змінюють свою пористість і їх активність визначається лише фазовим і хімічним складами.

У промислових умовах, коли процес конверсії СО здійснюється в дифузійній області, гальмування реакції дифузійними факторами протікає в порах каталізатору і змінюється в залежності від температури. З іншого боку, активність каталізатору залежить від пористої структури і розмірів його гранул. При однаковій пористості формованих та таблеткових каталізаторів їх активність мало відрізняється одна від одної. З підвищенням тиску в системі ступінь використання внутрішньої поверхні каталізатору зростає, що призводить до збільшення його продуктивності.

Для другого ступеню конверсії та для тонкої очистки технологічних газів від сірчаних сполук розроблені низькотемпературні цинк-хромові каталізатори конверсії (НТК). До ряду низькотемпературних каталізаторів варто віднести окисний цинк-хромовий каталізатор (НТК-4). Він дозволяє проводити процес при 450—520 К. Активність цього каталізатору в порівнянні з закордонними зразками характеризується даними, наведеними в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2. Значення констант швидкості реакції при стандартних умовах для різних каталізаторів

Каталізатор	Розмір пігулки, мм	Константа швидкості, год <sup>-1</sup> при температурі, К			Механічна міцність по торцю таблетки, МПа
		500	520	450	
НТК-4 (Росія)	5×5	3,65	4,1	1,75	23,0
С-18-1 (США)	3×6	3,8	3,65	1,79	19,1
52-А (Англія)	3,75×5,5	3,55	3,42	2,08	33,0
1960 (ФРН)	4,4×5	3,63	4,0	-	13,2

### 4.3. КІНЕТИКА КОНВЕРСІЇ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ (II) ВОДЯНОЮ ПАРОЮ

Згідно досліджень В.І. Атрощенко й О.Я. Лобойко швидкість реакції під тиском на залізохромовому каталізаторі з добавками лужних активаторів гальмується оксидом вуглецю (IV), що утворюється, і чим нижча температура реакції, тим значніше це гальмування. Якщо реакція конверсії протікає вдалині від стану рівноваги і співвідношення пара : газ вище стехіометричного, то за H<sub>2</sub>O порядок реакції відповідає нульовому.

Приводимо дані, отримані В.І. Атрощенко й О.Я. Лобойко, по визначенню порядків реакції конверсії оксиду вуглецю (II) — загального ( $z$ ) і за СО ( $m$ ):

Ступінь перетворення СО	30	40	50	60	70	80
Загальний порядок $z$	0,480	0,492	0,496	0,500	0,498	0,494
Порядок за СО $m$	1,050	1,042	1,056	1,043	-	-

Середнє значення  $z$  виявилось близьким до 0,5, у той час як значення  $m$  відповідає першому порядку.

Таким чином, на підставі експериментально знайдених показників частинних порядків реакції за всіма компонентами, з урахуванням протікання зворотної реакції кінетичне рівняння, що описує швидкість процесу, буде мати вигляд:

$$\omega = k \cdot \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}^r} \cdot M(x), \quad (4.5)$$

де  $k$  — константа швидкості;  $P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$  — парціальні тиски CO і CO<sub>2</sub> відповідно;  $M(x)$  — множник, що враховує протікання зворотної реакції. Його визначають за співвідношенням:

$$M(x) = 1 - \frac{K_1}{K_2}, \quad (4.6)$$

де  $K_1$  — константа рівноваги реакції;  $K_2$  — константа того ж виду, що і константа рівноваги однак у виразі для її визначення підставляються не рівноважні, а поточні концентрації компонентів;  $r$  — порядок реакції за CO<sub>2</sub>, що залежить від температури і визначається рівнянням

$$r = 21,45 \cdot 10^3 \cdot T^{-1,75}. \quad (4.7)$$

На середньотемпературному залізохромовому і низькотемпературному цинк-хромово-мідному каталізаторах швидкість реакції підкоряється залежності:

$$\omega = k \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - K_p^{-1} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{A P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}}, \quad (4.8)$$

де  $\omega$  — швидкість реакції;  $k$  — константа швидкості прямої реакції;  $K_p$  — константа рівноваги;  $A$  — коефіцієнт, що залежить від температури.

Для залізохромового каталізатору

$$\lg A = -\frac{8800}{4,57T} + 2,32. \quad (4.9)$$

$$\lg k = \frac{34000}{4,57} + 10,2. \quad (4.10)$$

Швидкість реакції конверсії на високотемпературному залізохромо-мідному каталізаторі, нанесеному на оксид магнію, визначається рівнянням

$$\omega = k \frac{(p_{\text{CO}_2} - p_{\text{CO}})}{p_{\text{H}_2}} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5}, \quad (4.11)$$

де  $p_{\text{CO}}$  — рівноважний парціальний тиск оксиду вуглецю (II).

Значення констант швидкості за даними В.І. Атрощенко зі співробітниками наведені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3. Залежність констант швидкості реакції від тиску

Температура, К	Константа швидкості при тиску, Па				
	$0,98 \cdot 10^5$	$39,2 \cdot 10^5$	$5,88 \cdot 10^6$	$7,84 \cdot 10^6$	$9,8 \cdot 10^6$
320	1,68	1,57	1,41	1,90	1,85
380	6,53	7,20	6,73	7,19	6,41
450	32,6	30,0	31,78	30,83	33,20
500	74,3	76,20	73,0	77,20	75,80

У кінетичній області температурна залежність константи швидкості реакції описується рівнянням:

$$k = 4,95 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{86000}{RT}\right), \quad (4.12)$$

де 86000 — енергія активації, Дж/моль;  $R$  — газова стала, яка становить 8,3143 Дж/(моль · К);  $T$  — температура, К.



Якщо конверсію проводити на цинк-хромовому каталізаторі, її швидкість контролюється парціальним тиском оксиду вуглецю (II):

$$-\frac{dp_{\text{CO}}}{d\tau} = k \cdot p_{\text{CO}}. \quad (4.13)$$

Дослідження, виконані О.Я. Лобойко на залізохромовому активованому каталізаторі при температурах 590—770 К в інтервалі тисків 5,88—9,80 МПа, свідчать про те, що підвищення тиску незначно зменшує поточний ступінь перетворення оксиду вуглецю (II).

Продуктивність одиниці об'єму каталізатору збільшується прямо пропорційно кореню квадратному зі значення тиску:

$$z = z_0 \sqrt{P / P_0}, \quad (4.14)$$

де  $z_0$  — продуктивність одиниці об'єму каталізатору при атмосферному тиску;

$P/P_0$  — відносний тиск;  $P$  — тиск у системі, Па;  $P_0$  — стандартний атмосферний тиск, що дорівнює  $0,98 \cdot 10^5$  Па  $\approx$  0,1 МПа.

Дійсно, порівнюючи навантаження, при яких у даний час працюють промислові установки конверсії оксиду вуглецю (II), можливо помітити, що їх продуктивність, яка виражена через об'ємну швидкість, пропорційна кореню квадратному зі значення тиску (таблиця 4.4).

**Таблиця 4.4. Залежність об'ємної швидкості реакції від застосованого тиску (промислові дані)**

Тиск, Па	$0,98 \cdot 10^5$	$1,67 \cdot 10^5$	$9,8 \cdot 10^5$	$19,6 \cdot 10^5$	$39,2 \cdot 10^5$
Об'ємна швидкість, год <sup>-1</sup>	256-300	300-400	800-900	1500-1700	2000-3000

Що стосується вибору оптимального тиску на стадії конверсії то він, очевидно, буде залежати від сукупності цілого ряду факторів і, зокрема, від способу подальшої переробки конвертованого газу.

#### 4.4. ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ДВОСТУПЕНЕВОЇ КОНВЕРСІЇ СО

Принципова технологічна схема двоступеневої конверсії СО показана на рисунку 4.1.

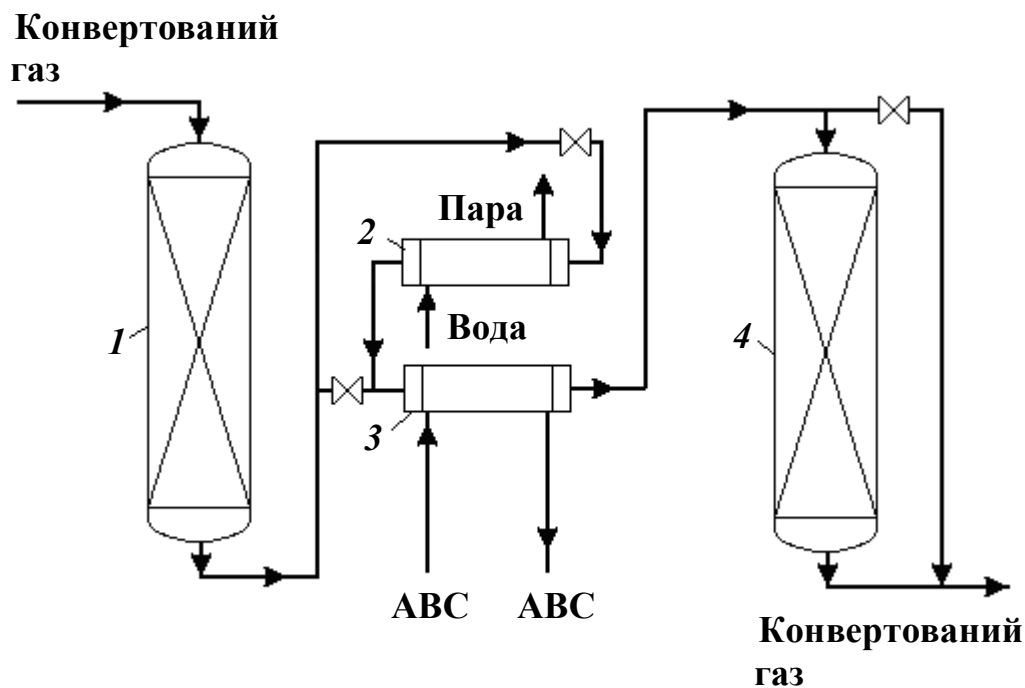


Рисунок 4.1. Технологічна схема двоступеневої конверсії СО:  
 1 — реактор середньотемпературної конверсії; 2 — котел-утилізатор;  
 3 — трубчастий теплообмінник для нагріву азотоводневої суміші (АВС);  
 4 — реактор низькотемпературної конверсії

Конвертований природний газ після котла-утилізатора каталітичної конверсії природного газу поступає при темпера-

турі 330—380 °С в реактор 1, в якому відбувається перетворення СО в СО<sub>2</sub> за присутності залізохромового каталізатору з підвищенням температури на виході газу до 430 °С за рахунок екзотермічності реакції окислення СО. Початковий вміст водяної пари в конвертованому газі встановлюється відношенням водяної пари до вуглецю 7:2.

Якщо каталізатор свіжий, то температуру конвертованого газу на вході доцільно підтримувати на рівні 330 °С, а коли каталізатор старий, отруєний, то температуру газу на вході слід підтримувати на рівні 380 °С. Такий режим дозволяє продовжити термін служби каталізатору. Після реактора 1 конвертований газ разом із залишками водяної пари проходить котел-утилізатор 2, в якому він охолоджується до температури 332 °С, а потім його температура ще знижується в трубчастому теплообміннику 3 до 220 °С. З такою температурою потік конвертованого газу прямує в реактор 4 низькотемпературної конверсії. Цей реактор заповнений цинк-мідним каталізатором об'ємом 70,1 м<sup>3</sup> і він забезпечує зменшення вмісту СО в газі з 3,1 % до 0,5 % (у перерахунку на сухий газ). Одержаний таким чином конвертований газ вміщує до 20 % СО<sub>2</sub> і направляється на стадію очистки від двооксиду вуглецю. Каталізатор низькотемпературної конверсії дуже чутливий до температури і дезактивується при 270 °С і вище. Відновлення активності каталізатору виконують шляхом окислення при температурі 230 °С і наступного відновлення в присутності водню або метану.

При запуску агрегату конверсії СО швидкість розігріву каталізаторів складає 100 °С на годину. При 100 °С слід передбачити витримку для видалення вологи. Нормальний перепад тиску в реакторі складає приблизно 0,03 МПа. При більшому перепаді тиску можливе руйнування каталізатору, особливо в реакторах шахтного і поличного типів.

Удосконалювання технології конверсії оксиду вуглецю це:

- розробка нових активніших і стійкіших до отруєння сполуками сірки і хлору і до термічного спікання каталізаторів;
- захист каталізатору шаром поглинача отруєних домішок, які містяться в конвертованому газі;
- застосування очистки конвертованого газу від  $\text{CO}_2$  після середньотемпературної конверсії.

#### **4.5. ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА КОНВЕРСІЇ СО В АГРЕГАТІ СИНТЕЗУ АМІАКУ ПОТУЖНІСТЮ 1360 т/добу**

Принципова технологічна схема відділення конверсії показана на рисунку 4.2.

Конвертований газ з температурою  $380\text{ }^\circ\text{C}$  і з додаванням води зволожується в зволожувачі 1 із створенням парогазової суміші зі співвідношенням пара : газ = 0,57 і направляється на конверсію оксиду вуглецю (II) в конвертор I ступеню 2. В цьому конверторі на середньотемпературному залізохромовому каталізаторі при температурі на виході  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , об'ємній швидкості до  $2000\text{ год}^{-1}$  проходить реакція конверсії оксиду вуглецю (II) з водяною парою. Залишковий вміст оксиду вуглецю (II) після конвертора I ступеню 2 складає 3,7 % (на сухий газ).

Після конвертора I ступеню 2 теплота парогазової суміші використовується для отримання насиченої пари з тиском 10,5 МПа в котлі-утилізаторі 3. При цьому парогазова суміш охолоджується до  $330\text{ }^\circ\text{C}$ .

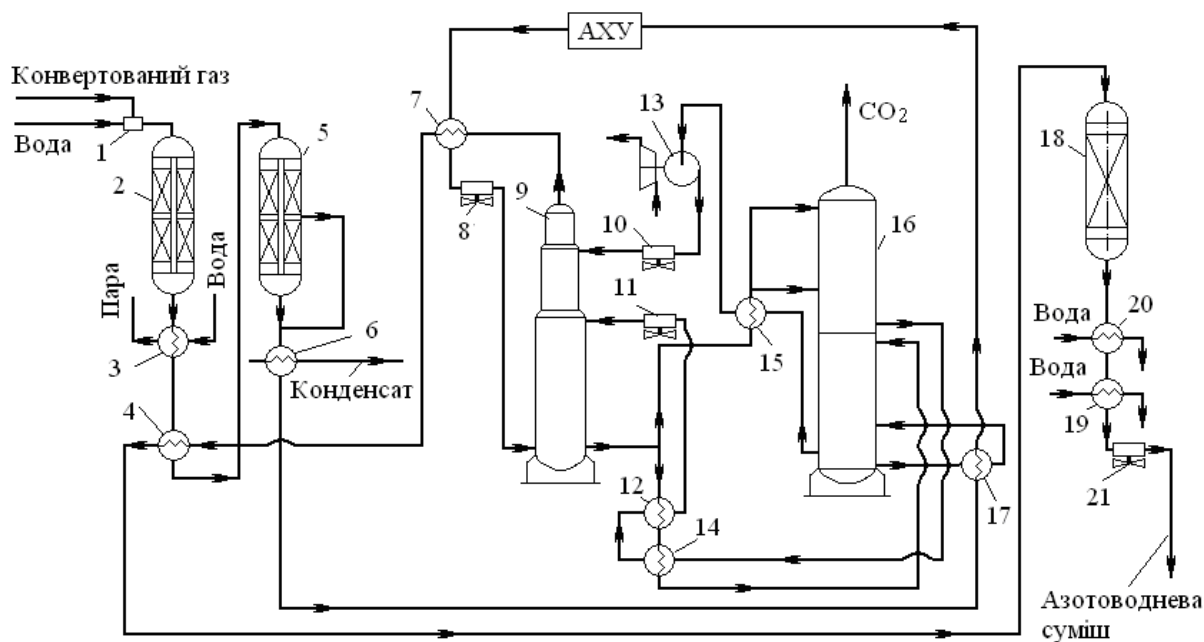


Рисунок 4.2. Технологічна схема конверсії CO в агрегаті синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу: 1 — зволожувач; 2 — конвертор CO I ступеню; 3 — виносний холодильник; 4 — підігрівач парогазової суміші; 5 — конвертор CO II ступеню; 6 — охолоджувач; 7 — підігрівач; 8, 10, 11, 21 — повітряні охолоджувачі; 9 — абсорбер; 12 — теплообмінник; 13 — насос; 14 — випаровувач; 15 — теплообмінник; 16 — регенератор-рекуператор; 17 — кип'ятильник MEA розчину; 18 — метанатор; 19 — підігрівач води низького тиску; 20 — підігрівач води високого тиску

Далі парогазова суміш охолоджується до температури 220 °С в підігрівачі 4, нагріваючи при цьому очищений від CO<sub>2</sub> конвертований газ перед метануванням до 300 °С. Після підігрівача 4 парогазова суміш з температурою 220 °С та співвідношенням пара : газ = 0,45 надходить в конвертор CO II ступеню 5, де на низькотемпературному каталізаторі, який містить мідь, при об'ємній швидкості 2000 год<sup>-1</sup> і температурі на виході 250 °С відбувається конверсія оксиду вуглецю (II) з водяною

парою до вмісту CO в конвертованому газі 0,15—0,50 % об. (на сухий газ).

Після конвертора II ступеню 5 конвертований газ надходить через охолоджувач 6 в кип'ятильники моноетаноламінового (МЕА) розчину 17. В охолоджувачі 6 газ охолоджується до 180 °С, в кип'ятильниках — до 140 °С. Потім газова суміш охолоджується до 110 °С в абсорбційно-холодильній установці (АХУ).

Надалі конвертована паро-газова суміш надходить в підігрівач 7 і охолоджується до температури 90 °С, нагріваючи очищений від CO<sub>2</sub> конвертований газ.

Кінцеве охолодження конвертованої парогазової суміші до температури 40 °С відбувається в апаратах повітряного охолодження 8. Після цих апаратів газ проходить сепаратор-вологівідділювач і надходить на очистку від оксиду вуглецю (IV) МЕА розчином в абсорбері 9. Очистка конвертованого газу від CO<sub>2</sub> здійснюється 20 %-м розчином МЕА за двопотоковою схемою з регенерацією розчину в регенераторі-рекуператорі 16.

Температура конвертованого газу на вході в абсорбер 9 дорівнює 40 °С при тиску 2,8 МПа. Для поглинання CO<sub>2</sub> застосовується 20 %-ий розчин МЕА, який контактує з газом на тарілках з високими барботажними шарами рідини. У відповідності з двопотоковою схемою абсорбер 9 розподілений на верхню і нижню секції.

Конвертований газ, який містить CO<sub>2</sub>, проходить спочатку нижню секцію абсорбера, потім верхню і очищується до залишкового вмісту CO<sub>2</sub> 0,01—0,03 % об. У верхній частині абсорбера очищений від CO<sub>2</sub> конвертований газ проходить ковпачкові тарілки, які зрошуються флегмою, і сепаруючий пристрій для зменшення виносу МЕА з газом. Очищений від CO<sub>2</sub> конвертований газ надходить на метанування.

Верхня секція абсорбера 9 зрошується тонко регенованим розчином другого потоку. Тут розчин насичується оксидом вуглецю (IV) (від 0,1 до 0,45 моль  $\text{CO}_2$ /моль аміну) і надходить в нижню секцію, де змішується з груборегенованим розчином, що йде з регенератора першим потоком.

Насичений розчин виходить з нижньої секції абсорбера з вмістом  $\text{CO}_2$  0,65 моль/моль аміну і температурою 80 °С, і розділившись на три потоки, надходить в регенератор 16. Перший потік, який складає близько 10 % загальної кількості, надходить безпосередньо на верх регенератора. Другий потік, який складає 45 % загальної кількості розчину, після проходження теплообмінників 15, нагрівається до 95 °С за рахунок теплоти тонко регенованого розчину і надходить на 20-у тарілку регенератора 16.

Третій потік, що складає 45 %, пройшовши теплообмінники 12 та випаровувач 14, нагрівається до 113 °С за рахунок теплоти грубо регенованого розчину і надходить в регенератор на 15-у тарілку.

Регенератор, подібно абсорберу, також розділений на дві секції. В верхній секції регенератора (тарілки 11—22) відбувається десорбція насиченого МЕА-розчину до вмісту 0,3—0,35 моль  $\text{CO}_2$ /моль аміну за рахунок теплоти парогазової суміші, яка надходить з нижньої секції регенератора. Потім розчин розподіляється на два приблизно рівних потоки. Перший потік — грубо регенований — виходить з регенератора і надходить в міжтрубний простір випаровувача 14 і теплообмінників 12, де віддає свою теплоту насиченому розчину, охолоджуючись від 120 до 85 °С. Подальше охолодження регенованого розчину першого потоку до 45 °С відбувається в повітряному холодильнику 11. Потім груборегенований розчин надходить на зрошування нижньої частини абсорбера.

Другий потік через переливні пристрої в регенераторі надходить для глибшої регенерації в нижню секцію (тарілки 1—10), де з нього десорбується  $\text{CO}_2$  до залишкового вмісту 0,1 моль  $\text{CO}_2$ /моль аміну. З нижньої секції регенератора тонко-регенерований розчин МЕА надходить в міжтрубний простір теплообмінника 15, охолоджується від 125 до 70 °С, далі насосом 13 прокачується через повітряний холодильник 10 і надходить на зрошування верхньої частини абсорбера.

З метою очистки робочого МЕА розчину від продуктів розкладення, які викликають корозію апаратури, передбачена розгонка частини циркулюючого розчину в спеціальному апараті — смоловідділювачі.

Після МЕА очистки конвертований газ підігрівається, проходячи послідовно два теплообмінники-підігрівачі, розташовані у відділенні конверсії СО. У першій підігрівачі 7 газ нагрівається від 40 до 95 °С теплотою парогазової суміші після АХУ, в другій 4 — до 300 °С — парогазовою сумішшю після конверсії СО I ступеню, потім надходить в метанатор 18.

В метанаторі 18 газ проходить шар нікель-алюмінієвого каталізатору (об'ємна швидкість 4000 год<sup>-1</sup>), де в результаті гідрування відбувається тонка очистка азотоводневої суміші до вмісту в ній не більше 0,002 % об. оксиду вуглецю (II) та 0,0005 % об. оксиду вуглецю (IV).

Із метанатора очищена азотоводнева суміш з температурою 250 °С надходить послідовно в міжтрубний простір підігрівачів води високого та низького тиску 20 і 19, де охолоджується відповідно до 130 та 70 °С. Остаточне охолодження азотоводневої суміші до 40 °С і конденсація водяної пари, яка утворилась в результаті гідрування оксидів вуглецю, відбувається в повітряному холодильнику 21. Після відділення газиво-



го конденсату газ надходить на відцентровий компресор для стискання азотоводневої суміші.

Залишковий вміст метану в сухому конвертованому газі складає 0,35—0,55 % об.

## **4.6. ОСНОВНЕ ТЕХНОЛОГІЧНЕ ОБЛАДНАННЯ АГРЕГАТУ КОНВЕРСІЇ**

Основні апарати конверсії оксиду вуглецю (II) це каталітичні реактори середньо- і низькотемпературної стадії конверсії. Такі реактори бувають трьох типів: аксіальні (шахтні і поличні), радіальні і комбіновані (аксіально-радіальні).

### **4.6.1. Реактори шахтного типу**

Реактори шахтного типу — це циліндричні вертикальні апарати, у яких каталізатор розташовується в один шар (рисунок 4.3). В нижній частині апарату укладають мулітові або корундові кулі діаметром близько 20 мм. Висота шару куль досягає 1,5 м. На кулі укладають металеву сітку, а потім каталізатор. Висота каталізаторного шару складає 3—5 м. На рівну поверхню каталізаторного шару укладають металеву сітку, а потім шар кілець Рашига висотою 250 мм, які придавлюють решіткою.

Недоліком такого реактора є великий діаметр. Наприклад, у виробництві аміаку потужністю 1360 т/добу конвертор шахтного типу має діаметр 5 м, висоту 12 м, а товщина шару каталізатору складає 3—4 м. Це викликає труднощі в організації розподілу газу у поперечному перерізі шару каталізатору.

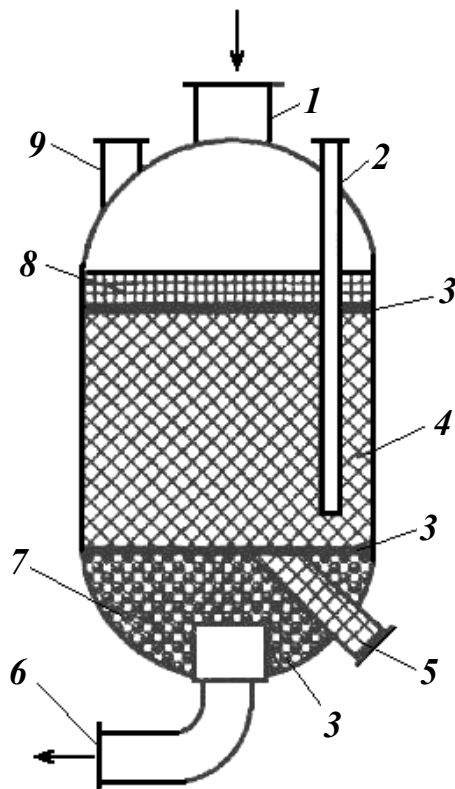


Рисунок 4.3. Шахтний реактор конверсії СО: 1 — вхідний штуцер; 2 — кишень для термопари; 3 — металева сітка; 4 — каталізатор; 5 — люк для вивантажування каталізатору; 6 — вихідний штуцер; 7 — керамічні кулі, 8 — кільця Рашига; 9 — люк для завантажування каталізатору

У реакторах з полицями (рисунок 4.4) каталізатор розташовується шарами на полицях. Полиці розміщуються у вертикальному циліндричному корпусі і можуть пропускати газ як послідовно, так і паралельно. Вони виготовлюються таким чином: на опорну балочну конструкцію укладають колосникову ґратку, яка вкривається металевою сіткою з розмірами комірки трохи менше, ніж розміри зерен каталізатору. Поверх сітки насипають шар керамічної або металевої насадки (наприклад, кільця Рашига, сідла Інталокс), яка перешкоджає забиванню сітки частинками каталізатору, а потім завантажують каталізатор.

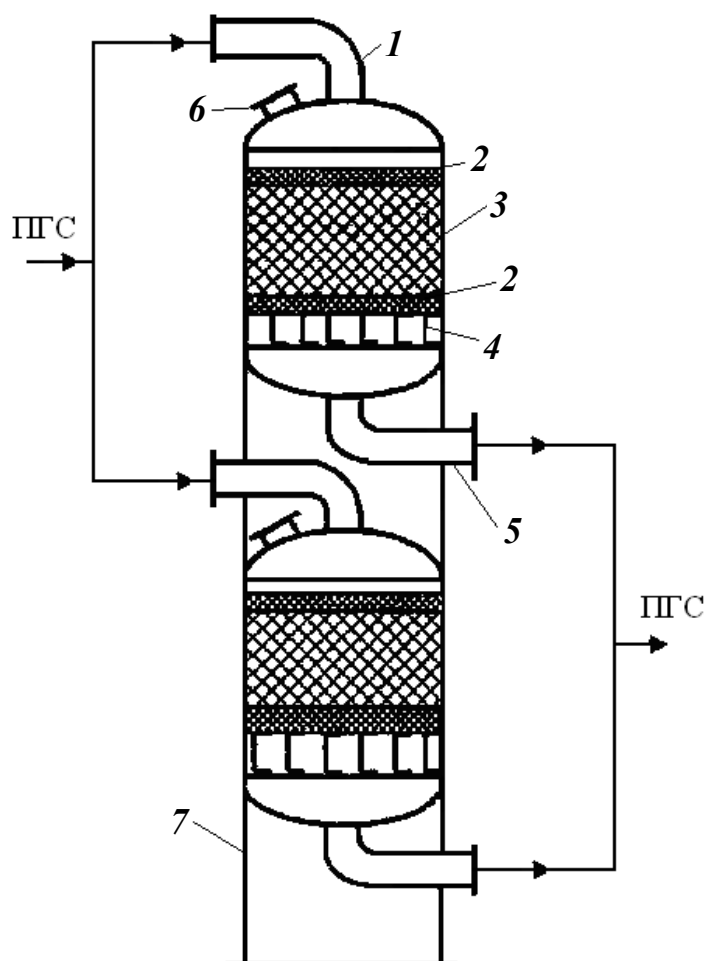


Рисунок 4.4. Аксіальний реактор конверсії СО з полицями: 1 — вхідний штуцер; 2 — металева насадка; 3 — каталізатор; 4 — опорна балка; 5 — вихідний штуцер; 6 — люк для завантажування; 7 — опора; ПГС — парогазова суміш

Зверху каталізатору вкладають металеву сітку, на якій розміщують шар насадки. Останній захищає каталізатор від солей, які містяться в парі і відкладаються на елементах насадки. Цей шар насадки також вирівнює температуру і швидкість потоку у перерізі апарату. Конвертори з полицями, які використовують у великих агрегатах виробництва аміаку потужністю 1360 т/добу, мають діаметр 3,8 м. Каталізатор розташовується шарами висотою 4 м на двох полицях, які працюють паралельно. Апарати ззовні мають теплоізоляцію.

В шахтних апаратах напрям руху газового потоку аксіальний і в них важко забезпечити рівномірний розподіл парогазового потоку у перерізі апарату.

Аксіальні апарати характеризуються відносно високим гідравлічним опором (0,025—0,5 МПа) при швидкості газового потоку 0,25—0,5 м/с.

Гідравлічний опір шару каталізатору постійно зростає у часі в зв'язку з руйнуванням часток каталізатору і засміченням пор пилом, солями, смолами — продуктами полімеризації. Так, в шахтних реакторах початковий опір складав 0,05 МПа, в момент вивантаження каталізатору у кінці його експлуатації збільшився до 0,4 МПа. Це призвело до необхідності передчасного перевантаження каталізатору.

#### 4.6.2. Радіальні реактори

У радіальних реакторах (рисунок 4.5) каталізатор розташовують у корзинах, що коаксіально розташовані між центральною трубою і зовнішньою обичайкою, робочі поверхні яких перфоровані і вкриті сіткою з боку каталізатору.

Між корпусом реактора і зовнішньою обичайкою каталізаторної корзини утворюється кільцевий канал, яким відводять продукти реакції, або вводять сировину. Радіальні реактори можуть бути двох типів: Z- і П-подібні. У Z-подібному реакторі газ у центральній трубі і у кільцевому проміжку рухається в одному напрямку, а у П-подібному — в протилежних. У радіальному реакторі має місце рух потоку одночасно в осьовому напрямку (по кільцевому каналу і центральній трубі) і у радіальному — через шар каталізатору.

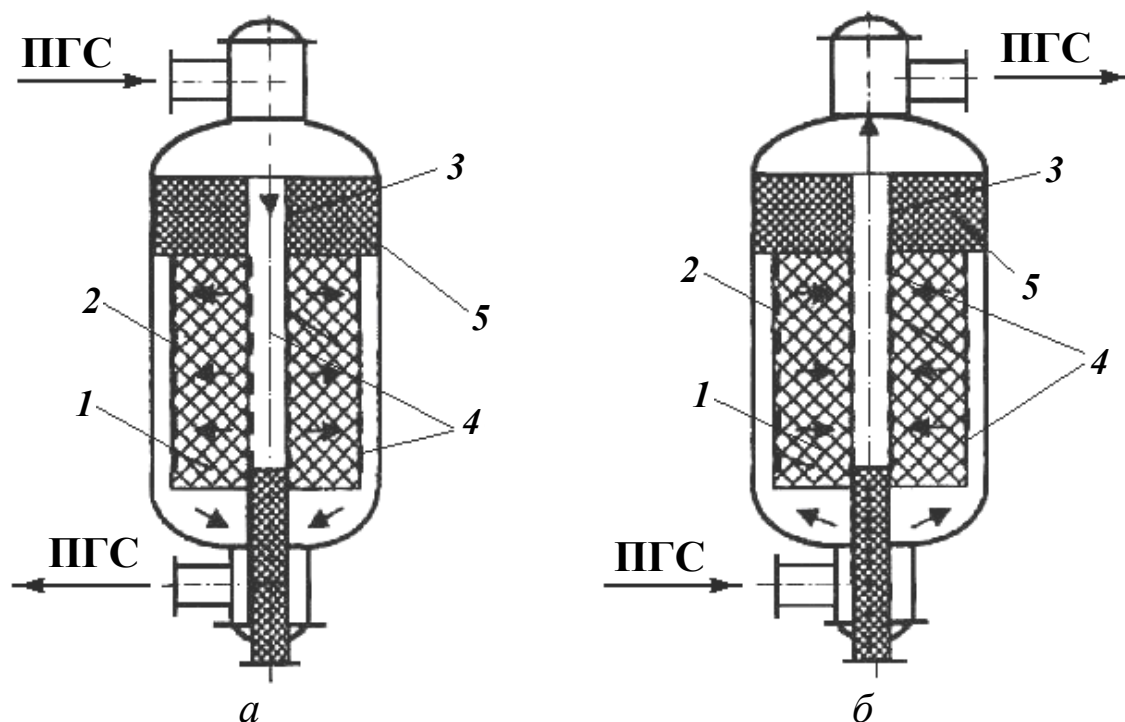


Рисунок 4.5. Радіальні реактори конверсії СО: а — Z-подібні; б — П-подібні; ПГС — парогазова суміш; 1 — каталізатор, 2 — корзина; 3 — центральна труба; 4 — сітка, 5 — затворний шар насадки

Кількість каталізаторних корзин у реакторі не перевищує трьох. Перевагами радіальних реакторів є рівномірний розподіл потоку газу в шарі каталізатору і низький гідравлічний опір, що дозволяє використовувати дрібнозернисті каталізатори і досягати високих об'ємних швидкостей газу. Гідравлічний опір шару каталізатору не перевищує 0,01 МПа і практично не змінюється під час експлуатації. Негативною особливістю радіальних реакторів є можливість утворення порожнин у шарі каталізатору внаслідок його усадки, через які може бути проскакування газу без контакту з каталізатором, так званий байпасний потік газу. Для компенсації усадки над поверхнею шару каталізатору в радіальній корзині розташовують затворний шар насадки, яка складає 10—15 % від об'єму всього каталізатору.

### 4.6.3. Комбіновані аксіально-радіальні реактори

Типовий реактор середньотемпературної або низькотемпературної конверсії з насадкою аксіально-радіального типу, який успішно використовується в промисловості, представлений на рисунку 4.6.

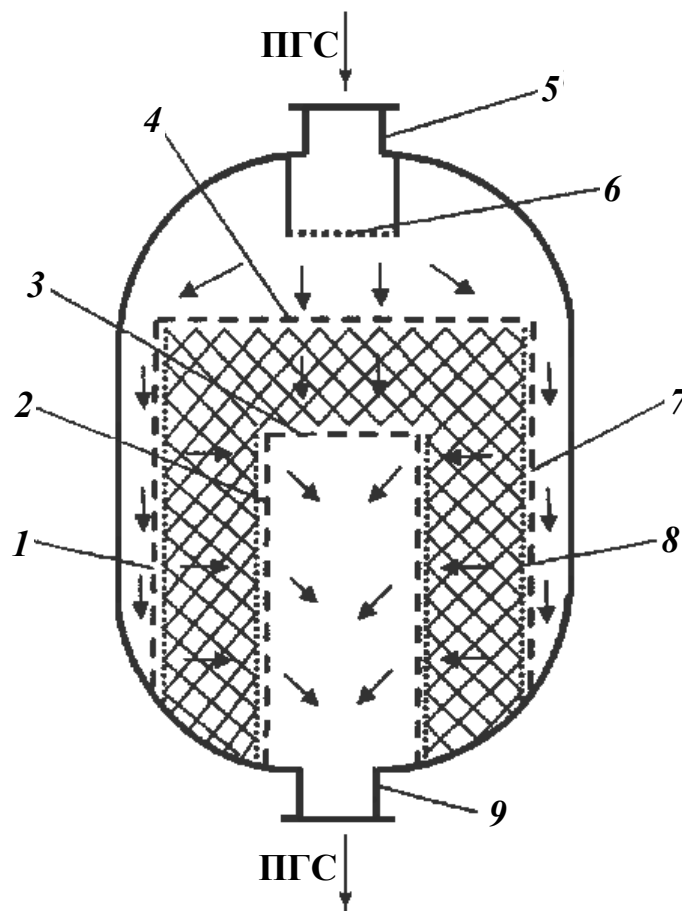


Рисунок 4.6. Комбінований аксіально-радіальний реактор конверсії СО: 1 — зовнішня циліндрична стінка; 2 — внутрішня циліндрична стінка; 3 — нижня решітка; 4 — верхня решітка, 5 — вхідний штуцер; 6 — розподільна решітка; 7 — перфорована циліндрична пластина; 8 — дротяна сітка; 9 — вихідний штуцер

Основним елементом аксіально-радіального реактора є спеціальна конструкція каталізаторної корзини, яка включає в

себе дві циліндричні стінки, вставлені одна в іншу. Зовнішня стінка 1 встановлена поряд із стінкою апарату, а друга — внутрішня 2 — у центральній частині апарату. Зверху циліндричні стінки каталізаторної корзини для утримання каталізатору вкриті кришками 3 і 4.

Кожна стінка включає в себе два елементи: спеціально профільовану і перфоровану пластину 7 і дротяну сітку 8.

Перфорація виконана таким чином, щоб забезпечити оптимальний розподіл газу у товщі каталізатору, а за допомогою профілювання підтримується дротяна сітка 1 та утворюється простір між перфорованою пластиною і дротяною сіткою. Такий кільцевий проміжок між перфорованою пластиною і дротяною сіткою сприяє рівномірному розподілу газу. Парогазова суміш (ПГС) подається в реактор через вхідний штуцер 5 і виходить через вихідний штуцер 9. Для рівномірного розподілу газу на виході зі штуцера 5 встановлена розподільна решітка 6. Порожнини зовні циліндричних перфорованих стінок використовуються для того, щоб, відповідно, розподілити газ, який поступає в реактор, і зібрати конвертований газ, який прореагував, перед тим як направити його до вихідного штуцера. Для контролю температури на вході і виході з каталізаторної корзини встановлені термомпари, які на рисунку не показані.

Перевагами аксіально-радіальних апаратів є низький гідравлічний опір і відсутність затворного шару.

## Питання для самоперевірки

1. З якою метою проводять конверсію СО в промисловості?
2. Наведіть рівняння хімічних процесів, що відбуваються при конверсії СО.
3. Як впливають на процес конверсії СО температура та тиск?
4. Які температури середньотемпературної конверсії?
5. Які температури низькотемпературної конверсії?
6. Які каталізатори застосовують для середньотемпературної конверсії СО?
7. Які каталізатори застосовують для низькотемпературної конверсії СО?
8. Для чого застосовують котли-утилізатори у технологічній схемі конверсії СО?
9. Наведіть основні конструктивні характеристики реакторів конверсії СО.



## 5. ОЧИЩЕННЯ КОНВЕРТОВАНОГО ГАЗУ ВІД ОКСИДІВ ВУГЛЕЦЮ

Конвертований газ, отриманий із природного газу, після конверсії оксиду вуглецю (II) має наступний склад, % об'єм.:  $\text{H}_2$  — 61,7;  $\text{N}_2 + \text{Ar}$  — 20,1;  $\text{CO}_2$  — 17,4;  $\text{CO}$  — 0,5;  $\text{CH}_4$  — 0,5. Оскільки оксид і діоксид вуглецю, що містяться в газі, є отрутами для каталізатору синтезу аміаку, їх необхідно видалити з конвертованого газу. Після очищення склад газу стає таким, % об'ємн:  $\text{H}_2$  — 74—75;  $\text{N}_2$  — 24—25;  $\text{CH}_4 + \text{Ar}$  — 0,7;  $\text{CO}$  — 0,7 і  $\text{CO}_2$  — 0,01—0,10. При цьому одержують 98,0—98,9 %-вий діоксид вуглецю, що широко використовується у виробництві карбаміду, кальцинованої соди, аміакатів, а також для виготовлення сухого льоду, в лабораторних дослідженнях.

### 5.1. ОЧИЩЕННЯ КОНВЕРТОВАНОГО ГАЗУ ВІД $\text{CO}_2$ ЗА ДОПОМОГОЮ МОНОЕТАНОЛАМІНУ

Для очищення газів від  $\text{CO}_2$  застосовують хемосорбційний спосіб очищення водними розчинами етаноламіну, іноді поташу.

В азотній промисловості хемосорбційний спосіб очищення синтез-газу від діоксиду вуглецю знайшов широке застосування. Він ґрунтується на тому, що водні розчини етаноламінів при звичайних температурах мають лужні властивості, утворюючи з діоксидом вуглецю карбонати і бікарбонати. При температурах вище 100 °С вони дисоціюють, виділяючи діоксид вуглецю.

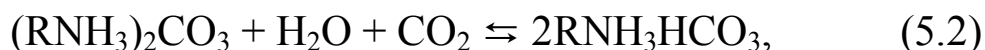
### 5.1.1. Теоретичні основи процесу

Етаноламіни — органічні основи, що утворюються при взаємодії етиленоксиду і аміаку. Це безбарвні, в'язкі, гігроскопічні рідини, що змішуються з водою і нижчими спиртами у всіх відношеннях.

Етаноламіни майже нерозчинні в неполярних розчинниках.

З трьох видів етаноламінів: моно-, ди- і триетаноламіну, скорочено названих МЕА, ДЕА і ТЕА, переважно застосовується моноетаноламін, який володіє високою поглинальною здатністю у відношенні до  $\text{CO}_2$  та стійкіший до окислювання.

Взаємодія водного розчину моноетаноламіну з  $\text{CO}_2$ , що є оборотним процесом, йде за наступними реакціями:



де R —  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2$ —;  $(\text{RNH}_3)_2\text{CO}_3$  — карбонат моноетаноламіну;  $\text{RNH}_3\text{HCO}_3$  — бікарбонат моноетаноламіну.

На практиці процес поглинання  $\text{CO}_2$  МЕА ведуть в абсорбері при низькій температурі і високому тиску, а процес десорбції  $\text{CO}_2$  — в регенераторі при високій температурі і низькому тиску. Водні розчини етаноламінів здатні поглинати не тільки діоксид вуглецю, а й сірководень. В промислових умовах для очистки газів від  $\text{CO}_2$  застосовують водяний розчин концентрацією МЕА 10—30 %.

При взаємодії МЕА з  $\text{CO}_2$  можуть утворюватися високомолекулярні смолисті продукти, які не розкладаються при регенерації насиченого розчину МЕА та які мають підвищену корозійну активність. При концентрації МЕА 1,7—3,3 моль/дм<sup>3</sup> і

диоксиду вуглецю  $0,5—1,7$  моль/дм<sup>3</sup> в процесі регенерації розчину швидкість накопичення смолистих домішок складає від  $2,7 \cdot 10^{-6}$  до  $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/(дм<sup>3</sup>·год). Тому смолисті домішки необхідно виводити з розчину МЕА.

Моноетаноламін є безбарвною рідиною, що замерзає при  $10,5$  °С. Він цілком розчиняється у воді. Розчинність CO<sub>2</sub> у водних розчинах МЕА, вимірювана обсягом CO<sub>2</sub> (у м<sup>3</sup>), поглиненого 1 м<sup>3</sup> розчину, залежить від концентрації розчину, температури абсорбції і, у значно меншій мірі, — від парціального тиску диоксиду вуглецю. Так, при  $25$ °С і парціальному тиску CO<sub>2</sub> 340 кПа в 1 м<sup>3</sup> розчину, що містить 3,1 % мас. моноетаноламіну, розчиняється лише 9,9 м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>, у 1 м<sup>3</sup> 12,4 %-вого розчину — 31,1 м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>, а в 1 м<sup>3</sup> 30,5 %-вого розчину — 67,3 м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>. Характеристика вітчизняних і закордонних етаноламінів представлена в таблиці 5.1.

*Таблиця 5.1. Характеристика вітчизняних і закордонних етаноламінів*

Показники	МЕА		ДЕА	
	ТУ 6-02-915-84	фірма Union Carbide	ТУ 6-09-2652—77	фірма Union Carbide
Вміст, % мас.				
МЕА	97,3	99,6		<1,70
ДЕА	—	—	98,0	>98,5
води	—	0,3	—	0,15
Густина при 20°С, г/см <sup>3</sup>	1,017—1,0250	1,0160—1,0190	—	1,090—1,094
Показник переломлення $n_D^{20}$	1,4535—1,4560	1,4544	1,4770—1,4790	1,4747 (30 °С)
Температура, °С кристалізації, кипіння при $1,013 \cdot 10^5$ Па	9,0 171	— 166—174	25,7 270	— —

Густина карбонізованих розчинів етаноламінів може бути визначена з точністю до 0,5 % за рівнянням:

$$\rho_{\alpha} = \rho + \alpha N \cdot 44, \quad (5.3)$$

де  $\rho$  — густина некарбонізованих розчинів етаноламіну, кг/м<sup>3</sup>;  $\alpha$  — ступінь карбонізації розчину, кмоль СО<sub>2</sub> на кмоль МЕА;  $N$  — концентрація МЕА в розчині, кмоль/м<sup>3</sup>; 44 — молекулярна маса СО<sub>2</sub>, кг/кмоль.

У промисловій практиці звичайно використовуються розчини, що містять 15—20 мас. % МЕА. Застосування розчинів більшої концентрації недоцільне через зростання корозії, втрат аміну і збільшення в'язкості розчину, що знижує коефіцієнт абсорбції.

Фізико-хімічні властивості безводних етаноламінів наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2. Фізико-хімічні властивості етаноламінів

Показники	Моноетаноламін	Диетаноламін
Молекулярна маса	61,08	105,14
Густина, кг/м <sup>3</sup>	1017,9 (20 °С)	1091,9 (30 °С)
Температура кипіння, °С		
при 1,333 кПа	71	152
при 39,99 кПа	143	237
при 101,308 кПа	171	270
спалаху	93	220
замерзання	10,3	28
самозапалювання	450	405
Теплоємність, кДж/(кг·К)	2,721	2,428
Розчинність у воді, метанолі	Не обмежена	Не обмежена
рН при 24°С	12,5	-
рН при 138 °С	7,0	-
Теплота випаровування при 101,308 кПа, кДж/кг	823,16	615,57

Нижче наведена залежність розчинності  $\text{CO}_2$   $V_{\text{CO}_2}$  від температури абсорбції 20,3 %-вим розчином МЕА при парціальному тиску  $\text{CO}_2$ , рівному 60,6 кПа:

$T, ^\circ\text{C}$	30	75	140
$V_{\text{CO}_2}, \text{м}^3/\text{м}^3$	38,8	28,83	7,39,

а також залежність розчинності  $\text{CO}_2$ , 20,3 %-вим розчином МЕА від парціального тиску  $P_{\text{CO}_2}$  при 25  $^\circ\text{C}$ :

$P_{\text{CO}_2}, \text{МПа}$	0,294	0,101	0,025
$V_{\text{CO}_2}, \text{м}^3/\text{м}^3$	59,1	51,7	44,3

У промислових умовах вміст  $\text{CO}_2$  у розчині МЕА істотно нижче рівноважного.

Температура замерзання 20,5 %-вого розчину дорівнює мінус 6  $^\circ\text{C}$ , а температура кипіння при атмосферному тиску 101,8  $^\circ\text{C}$ . Щоб досягнути тонкого очищення газу від  $\text{CO}_2$ , абсорбцію ведуть при низькій температурі (30—40  $^\circ\text{C}$ ) і високому тиску, а регенерацію — під тиском 0,25—0,3 МПа і при температурі 120—130  $^\circ\text{C}$ . У цих умовах вміст  $\text{CO}_2$  у розчині складає 7,5—8  $\text{м}^3/\text{м}^3$  розчину. При нижчих тиску і температурі ступінь регенерації розчину знижується. При вищих тиску і температурі різко зростає корозія нижньої частини регенератора і кип'ятильників.

Залежність константи швидкості реакції взаємодії МЕА з  $\text{CO}_2$  від температури дається в такому вигляді:

$$\lg K = 11,070 - \frac{2140}{T}. \quad (5.4)$$

Для абсорберів з насадкою можливо розраховувати об'єм  $\text{CO}_2$ ,  $V_{\text{CO}_2}$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ , що поглинається, за формулою

$$V_{\text{CO}_2} = K_a \cdot V_H \cdot P, \quad (5.5)$$

де  $K_a$  — коефіцієнт абсорбції,  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа})$ ;  $V_H$  — об'єм насадки,  $\text{м}^3$ ,  $P$  — середньологарифмічне значення рушійної сили абсорбції, МПа. Коефіцієнт абсорбції залежить від концентрації МЕА, температури процесу. За практичними даними ця залежність має такий вигляд:

Температура, °С	29÷32	35÷37	39÷43	46÷48
$K_a$ , $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа})$	21,4	23,5	24,1	20,4

Усе ж незважаючи на те, що коефіцієнт абсорбції максимальний в інтервалі температур 39—43 °С, процес поглинання  $\text{CO}_2$  ведуть при нижчій температурі розчину, щоб знизити концентрацію пари МЕА в газі, який очищується.

Вплив тиску і температури на процес регенерації насиченого розчину МЕА показано в таблиці 5.3.

*Таблиця 5.3. Залежність регенерації  $\text{CO}_2$  із розчинів МЕА від температури і тиску*

Тиск внизу Регенера- тора, МПа	Температура в регенера- торі, °С	Вміст $\text{CO}_2$ в розчині, $\text{м}^3/\text{м}^3$		Виділено $\text{CO}_2$ , $\text{м}^3/\text{м}^3$	Концентрація МЕА в розчині, %
		в наси- ченому	в регене- рованому		
0,14	105	42,8	20,3	22,5	24,7
0,18	107	38,3	17,3	21,0	24,0
1,25	137	40,5	6,7	33,8	23,2
2,11	133	60,8	7,5	53,3	31,4
2,53	139	62,3	5,3	57,0	32,3
3,15	147	58,5	3,7	54,8	33,5
3,15	147	55,6	4,5	51,1	34,5

Видно, що ступінь розкладання карбонату МЕА збільшується з підвищенням температури достатньо швидко, причому негативна дія збільшення тиску мало позначається на десорбції  $\text{CO}_2$ .

Повнота відгону з розчину кислих газів має вирішальне значення для досягнення в абсорбері високого ступеню очистки газу.

Витрата енергії на регенерацію займає основну частину сумарних витрат. У собівартості очистки газу від  $\text{CO}_2$  розчином моноетаноламіну у виробництві аміаку частка витрат на пару, що витрачається на регенерацію розчину, складає біля 60 % і в значній мірі залежить від різниці температур розчину, що надходить на регенерацію, і регенованого розчину. При оптимізації процесу регенерації розчину МЕА вишукують умови, що забезпечують мінімум витрат тепла і достатню глибину регенерації.

### **5.1.2. Технологічні схеми моноетаноламінового очищення газу від $\text{CO}_2$**

Наразі очищення конвертованого газу ведуть як при атмосферному, так і при підвищеному тиску. На старих, але ще працюючих установках, де конверсія протікає при атмосферному тиску, а очищення від  $\text{CO}$  — під тиском 12 або 32 МПа, діоксид вуглецю виділяється також при атмосферному тиску. На сучасних установках, де конверсія природного газу і потім оксидів вуглецю ведеться під тиском 3,0—3,5 МПа, очищення конвертованого газу від  $\text{CO}_2$  розчином МЕА здійснюють при тому ж тиску.

Технологічна схема очищення газу в значній мірі залежить від методів виробництва аміаку. Однією з найпростіших схем моноетаноламінового очищення газу від  $\text{CO}_2$  є одноступінчата однопотокова (рисунок 5.1). Такі схеми застосовуються

для абсорбції як при атмосферному тиску, так і під тиском 2,0—3,0 МПа.

При абсорбції під атмосферним тиском здійснюється грубе очищення газу від  $\text{CO}_2$  (від 20—24 до 1,0—2,5 %  $\text{CO}_2$ ) 17—20 %-вим розчином МЕА при температурах 35—50 °С. Розчин в абсорбері насичується від 0,15—0,23 до 0,42—0,45 моль  $\text{CO}_2$  на моль МЕА. Регенерацію розчину проводять під тиском 0,167 МПа і при температурі 115—120 °С. Теплота для регенерації розчину підводиться з парою, температура якої 130—145 °С. Витрата теплоти в цих схемах складає 11,3—13,2 МДж/м<sup>3</sup>  $\text{CO}_2$ .

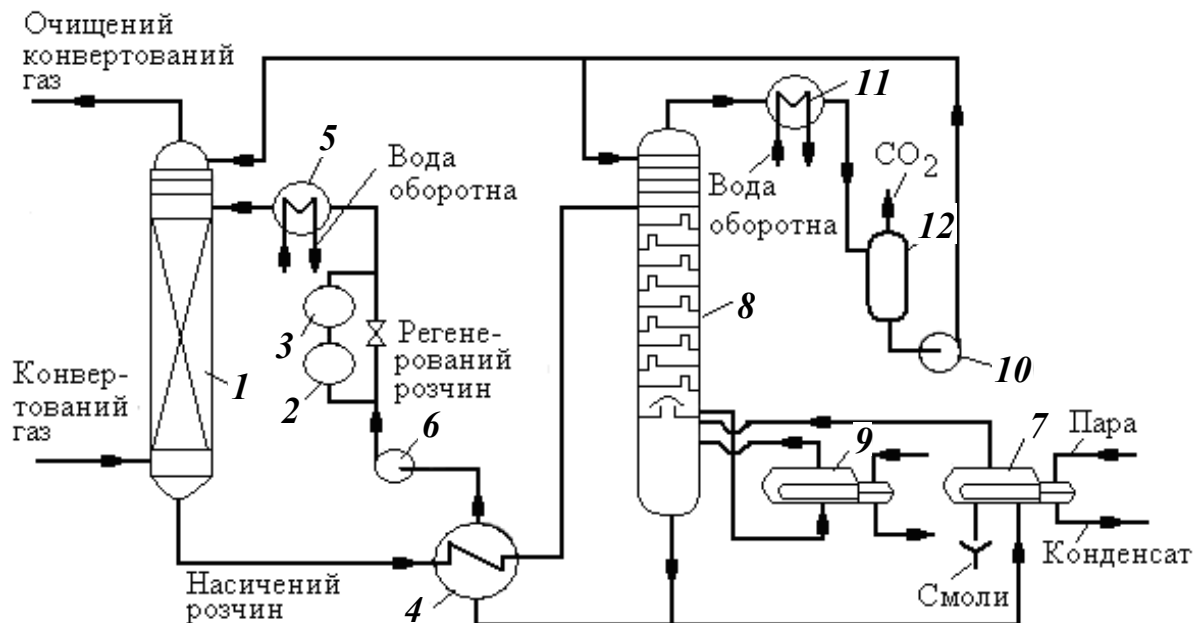


Рисунок 5.1. Схема одноступінчастої МЕА очистки синтез-газу від  $\text{CO}_2$ : 1 — абсорбер; 2, 3 — піщаний і вугільний фільтри; 4 — теплообмінник; 5, 11 — водяні холодильники; 6, 10 — насоси; 7 — смоловідділювач; 8 — регенератор; 9 — кип'ятильник; 12 — збірник флегми

За необхідності тонкого очищення газу від  $\text{CO}_2$  застосовують іноді двоступінчасті схеми МЕА очистки. На першому сту-



пені абсорбцію проводять при тиску, близькому до атмосферного, очищаючи газ до залишкового вмісту 3—6 %  $\text{CO}_2$ . На другому ступені абсорбцію  $\text{CO}_2$  здійснюють під тиском 2,0—3,0 МПа, досягаючи тонкого очищення газу від  $\text{CO}_2$  (до 40 млн<sup>-1</sup>).

Для регенерації розчину першого ступеню поряд з теплою, яка подається з парою, використовується теплота парогазової суміші, що відводиться з регенератора другого ступеню при температурі 113—115 °С. Регенерацію розчину на другому ступені проводять під тиском 0,235 МПа і при температурі 125—128 °С. Концентрація  $\text{CO}_2$  у регенованому розчині складає 0,05—0,10 моль/моль МЕА. Теплота для регенерації розчину підводиться з водяною парою.

У промисловості знайшли також застосування досконаліші однопотокові одноступінчаті схеми тонкого очищення газу розчином МЕА, абсорбція  $\text{CO}_2$  у яких здійснюється 17—20 %-вим розчином МЕА під тиском 2,0—3,0 МПа. Розчин в абсорбері насичується  $\text{CO}_2$  до 0,50—0,55 моль/моль МЕА. Абсорбція протікає при температурах 35—55 °С. Концентрація  $\text{CO}_2$  в очищеному газі складає 40—100 млн<sup>-1</sup>. Регенерацію МЕА розчину проводять під тиском 0,167 МПа, температура нижньої частини регенератора 120—125 °С, у верхній — 100—105 °С. Для регенерації розчину в цьому випадку використовується тепло конвертованої парогазової суміші (КПГС), що має температуру 180—190 °С (рисунок 5.2).

Конвертований газ (КГ) під тиском 2,75 МПа і при температурі 40 °С надходить в абсорбер 5, зрошуваний 20 %-вим розчином МЕА.

Абсорбція  $\text{CO}_2$  здійснюється в абсорбері з високошаровими ситчастими тарілками, розділеними на дві секції. Верхня секція, яка призначена для тонкого очищення газу, зрошується глибокорегенованим розчином (II потік). У нижню секцію

надходить груборегенований розчин (I потік), що змішується з розчином з верхньої секції абсорбера.

Газ, що містить до 18 %  $\text{CO}_2$ , проходить спочатку нижню секцію, а потім верхню і очищається до залишкового вмісту  $\text{CO}_2$  не більше 30—100  $\text{млн}^{-1}$ . У верхній частині абсорбера газ проходить ковпачкові тарілки, зрошувані флегмою, сепараційний пристрій, виносний сепаратор 4 і надходить на метанування.

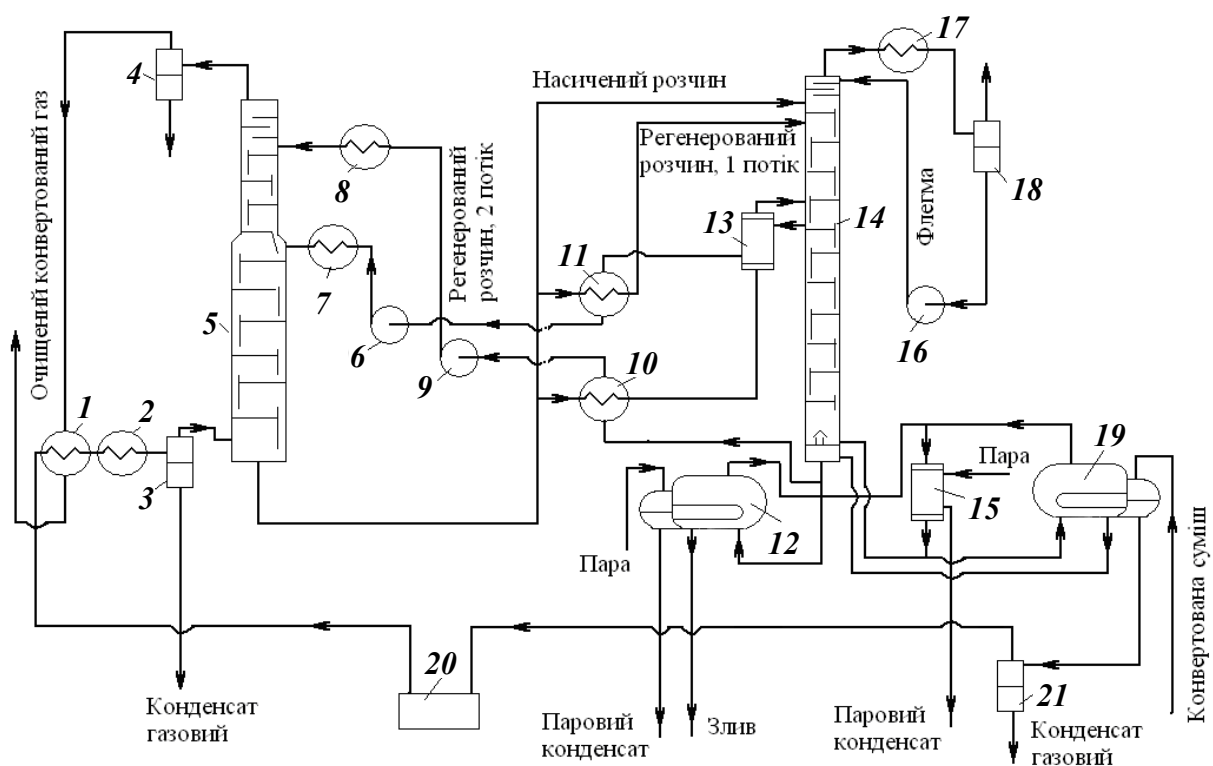


Рисунок 5.2. Схема моноетаноламінового очищення з розділеними потоками насиченого і регенованого розчинів: 1 — газовий теплообмінник; 2 — холодильник газу; 3, 18, 21 — сепаратори газового конденсату; 4 — сепаратор МЕА; 5 — абсорбер; 6, 9, 16 — насоси; 7, 8 — повітряні холодильники; 10, 11, 13 — теплообмінники; 12 — смоловіділювач; 14 — регенератор; 15, 19 — кип'ятильники; 17 — холодильник ПГС; 18 — збірник флегми; 20 — абсорбційна холодильна установка

Витрата розчину МЕА, що надходить на зрошення абсорбера (I і II потоки), а також рівень розчину в абсорбері регулюються автоматично. При досягненні мінімального рівня розчину в абсорбері, відсічний клапан на виході розчину з абсорбера закривається, що виключає можливість надходження конвертованого газу в цикл регенерації розчину.

Насичений до 0,67 моль  $\text{CO}_2$  на моль МЕА розчин виходить з нижньої секції абсорбера при температурі 57—65 °С і надходить на регенерацію. Розчин розгалужується на три потоки. Верхній потік (близько 10 %) направляється на верхню тарілку регенератора 14 (холодний байпас), середній потік ( $\approx 45\%$ ) нагрівається в теплообміннику 11 до 95—100 °С і надходить в середню частину регенератора.

Нижній потік нагрівається в теплообміннику 10 і додатково перегрівається в теплообміннику—випарнику 13 до 104—107 °С і потрапляє в регенератор. Парогазова суміш виходить з регенератора при температурі близько 80 °С, а тонко- і грубо-регенерований розчини (відповідно I і II потоки) при температурі 125—127 °С і 110—115 °С надходять у теплообмінник 10, 11 і 15. Далі розчини направляються на всмоктування насосів 6 і 9 і, пройшовши холодильники 7 і 8, подаються на абсорбцію. Тепло для регенерації розчину підводиться до парового 15 і газового 19 кип'ятильників.

За необхідності одержання чистого  $\text{CO}_2$  для виробництва карбаміду холодний байпас відключають, а розчин після теплообмінників 10 і 11 направляють у проміжний експанзер, що працює під тиском 0,6—0,7 МПа. Тут відбувається віддуб водню та інших малорозчинних газів і частини  $\text{CO}_2$ . Решта  $\text{CO}_2$ , що залишилася, (понад 75 %) містить 0,03—0,05 % домішок водню, що відповідає вимогам, пропонованим до  $\text{CO}_2$  у виробництві карбаміду.

Вміст  $\text{CO}_2$  у регенованому розчині 0,10—0,15 моль/моль МЕА. Витрата тепла на регенерацію розчину складає 6,6—7,8 МДж/м<sup>3</sup>  $\text{CO}_2$ . Широке розповсюдження одержали схеми очищення з розділеними потоками насиченого і регенованого розчину і поєднанням масо— і теплообміну. Застосування таких схем дозволяє зменшити витрати тепла за рахунок зниження температури парогазової суміші на виході з регенератора і одночасного поліпшення рекуперації тепла регенованого розчину.

На рисунку 5.3 наведена одна з таких технологічних схем, яка реалізована в промисловості.

Ця схема відрізняється тим, що насичений розчин надходить без підігріву відразу в регенератор-рекуператор 15, розділений так само, як і абсорбер, на дві секції. У верхній секції на ситчастих тарілках розташовані U-подібні теплообмінні елементи, у яких відбувається передача тепла від гарячого регенованого розчину до насиченого розчину. За рахунок тепла парогазової суміші, що надходить з нижньої секції регенератора, і тепла регенованого розчину обох потоків, переданого через вбудовані теплообмінники, насичений розчин регенерується у верхній секції і вміст  $\text{CO}_2$  у ньому знижується від 0,67 до 0,35 моль/моль МЕА. Далі розчин поділяється на два рівних потоки. Перший потік — груборегенований при температурі 114—120 °С насосом 13 прокачується через вбудовані теплообмінники, де охолоджується до 62—70 °С. Далі охолодження регенованого розчину I потоку відбувається в повітряному холодильникові 12 з доохолодженням у літню пору у водяному холодильникові 10. Кількість розчину I потоку контролюється витратоміром у ЦПУ.

Другий потік через переливні пристрої усередині регенератора-рекуператора надходить в нижню секцію для глибшої

регенерації до вмісту  $\text{CO}_2$  0,12 моль/моль МЕА. Тонко-регенований розчин при температурі 125—130 °С з нижньої секції регенератора-рекуператора подається насосом 16 у вбудовані теплообмінні елементи, де охолоджується до 62—70 °С. Далі охолодження розчину здійснюється в повітряному холодильнику 11 і водяному холодильнику 9.

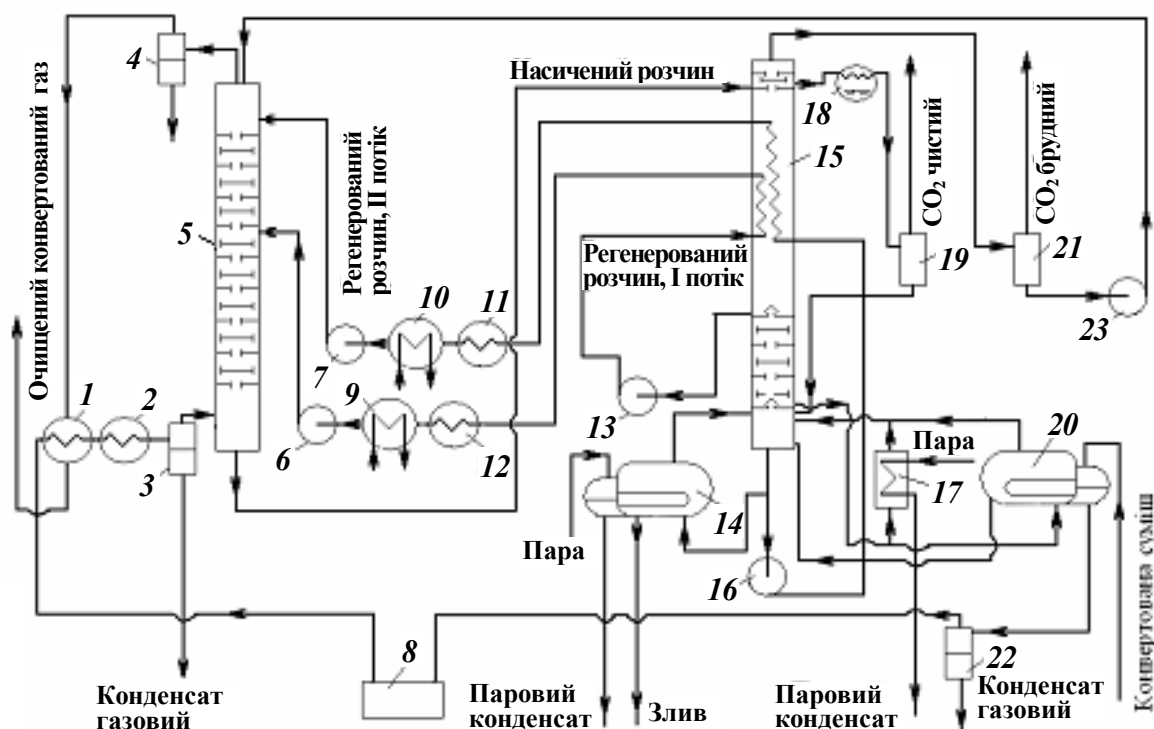


Рисунок 5.3. Схема моноетаноламінового очищення з регенерацією розчину в регенераторі—рекуператорі: 1 — теплообмінник газу; 2 — холодильник газу; 3 — сепаратор—конденсатор; 4 — сепаратор МЕА; 5 — абсорбер; 6, 7, 13, 16, 23 — насоси; 8 — абсорбційна холодна установка; 9, 10 — водяні холодильники; 11, 12 — повітряні холодильники розчину; 14 — смоловідділювач; 15 — регенератор-рекуператор; 17, 20 — кип'ятильники; 18 — холодильники чистої і «брудної» фракції  $\text{CO}_2$ ; 19, 21 — збірники флегми; 22 — збірник газового конденсату

Тепло для регенерації розчину в схемах на рисунках 5.2 і 5.3 підводиться з конвертованою парогазовою сумішшю, що

надходить при температурі 174 °С в газові кип'ятильники. Передбачено підведення теплоти також через смоловиділювач і паровий кип'ятильник. Постійна витрата пари підтримується автоматично.

Технологічною схемою передбачено можливість одержання чистого диоксиду вуглецю (не більш 0,02 % об. горючих домішок), необхідного для виробництва карбаміду. Чиста фракція CO<sub>2</sub>, що складає понад 75 % загальної кількості CO<sub>2</sub>, виводиться з регенератора-рекуператора нижче точки введення насиченого розчину при температурі 65—70 °С і під тиском 0,135 МПа, охолоджується до 40 °С в холодильнику 15, проходить виносний сепаратор 19 для відділення бризок МЕА й направляється споживачеві. Брудна фракція CO<sub>2</sub>, що містить до 10 % горючих, промивається у верхній частині регенератора-рекуператора на ковпачкових тарілках флегмою, потім охолоджується в холодильнику 18 до 40 °С і, пройшовши сепаратор 21, викидається в атмосферу. Для очищення робочого розчину МЕА від продуктів розкладення, окиснювання і осмолення моноетаноламіну та неорганічних домішок, що викликають корозію й ерозію апаратури, встановлені піщаний і вугільний фільтри (на схемі не показані), а також передбачена розгонка частини циркулюючого розчину в спеціальному апараті — смоловиділювачі.

Витрата теплоти в схемі з регенератором-рекуператором складає 4,13 МДж/м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>, а в схемі з регенератором і виносними теплообмінниками — 5,36 МДж/м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>. Зниження витрати теплоти в схемі з регенератором-рекуператором пояснюється меншою температурою парогазової суміші і повнішою рекуперацією тепла регенованого розчину у вбудованих теплообмінниках. На верх абсорбера надходить глибокорегенований 20 %-вий розчин МЕА при 40 °С в кількості 600 м<sup>3</sup>/годину.

Нижня секція абсорбера зрошується розчином з верхньої секції, до якого доданий потік охолодженого груборегенерованого розчину. Розчин, що виходить з абсорбера, у кількості  $1200 \text{ м}^3/\text{год}$  містить  $48 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$  на  $1 \text{ м}^3$  розчину; він поділяється на три потоки. Перший потік —  $10 \%$  від загального обсягу надходить на верх регенератора 9, який має 26 ситчастих тарілок. Другий потік  $45 \%$  розчину нагрівається в теплообміннику 4 до  $89 \text{ }^\circ\text{C}$  і надходить на 23-ю тарілку (рахуючи знизу). Третій потік нагрівається в теплообміннику 4 і випарнику 5 до  $107 \text{ }^\circ\text{C}$  і подається на 18-у тарілку регенератора.

Регенератор, як і абсорбер, складається з двох секцій — верхньої і нижньої. У верхній секції проходить груба регенерація розчину до вмісту  $\text{CO}_2$   $22\text{—}24 \text{ м}^3/\text{м}^3$  розчину. По виходу потік розчину поділяється на дві приблизно рівні частини: одна частина груборегенерованого розчину охолоджується у випарнику 5 і теплообміннику 6, перекачується насосом 3 у повітряний холодильник 2 і при температурі  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  надходить на зрошення нижньої секції абсорбера. Інша частина глибоко регенерується в нижній секції регенератора і у виносних кип'ятильниках 7 до вмісту  $\text{CO}_2$   $7,5\text{—}8 \text{ м}^3/\text{м}^3$  розчину. Один з кип'ятильників 7 обігрівається гарячою парогазовою сумішшю, а інший — водяною парою.

Глибокорегенерований розчин охолоджується в теплообміннику 4, а потім нагнітається насосом 3 у повітряний холодильник 2 і надходить на зрошення абсорбера 1. Призначення теплообмінників 4, 6 і випарників 5 — можливо повніша рекуперація тепла грубо- і глибокорегенерованого розчинів з метою зниження витрати тепла. Недоліками процесу є трохи більша витрата тепла на регенерацію розчину (у порівнянні з очищенням гарячим розчином поташу) і застосування нержавіючої сталі для виготовлення окремих апаратів.

Перевагою цього процесу є досить тонке очищення від  $\text{CO}_2$  і висока інтенсивність абсорбції і регенерації, що дозволяє застосовувати його в установках великої одиничної потужності.

Нижче наведені видаткові коефіцієнти на стадії моноетаноламінового очищення газу від  $\text{CO}_2$  на 1 т аміаку:

Моноетаноламін (100%), кг	0,2
Їдкий натр (100%), кг	0,0136
теплота конвертованого газу і водяної пари, МДж	3770
Пара на турбіни до насосів, т	0,652
Електроенергія, кВт·год	13

### 5.1.3. Основні апарати установки моноетаноламінової очистки газу

**Абсорбер.** На рисунку 5.4 показано насадковий абсорбер, що працює під тиском 2,45 МПа в агрегаті синтезу аміаку потужністю 600 т/добу. В абсорбері знаходяться три шари насадок кожен висотою 3,5—4,5 м, нижній шар — поліпропіленові кільця типу Палля розміром 37×37 або 50×50 мм, два наступні шари — керамічні сідла типу Інталокс розміром 50×50 мм (або керамічна насадка ДІАП і НДІЕ розміром 50×50 мм).

У сучасних вітчизняних агрегатах виробництва аміаку потужністю 1360 т/добу абсорбція  $\text{CO}_2$  здійснюється моноетаноламіновим розчином під тиском 2,7—2,8 МПа в тарільчастих абсорберах з високошаровими ситчистими тарілками (рисунок 5.5).

У верхній частині апарату встановлені дві ковпачкові тарілки, зрошувані флегмою з дефлегматора, для уловлювання бризок і пари МЕА з очищеного конвертованого газу. Над ков-



пачковими тарілками розміщений сепаратор, що представляє собою зібрані у вигляді пакета гофровані листи. У нижній частині абсорбера підтримується автоматично рівень рідини, що запобігає проскакуванню конвертованого газу в регенератор.

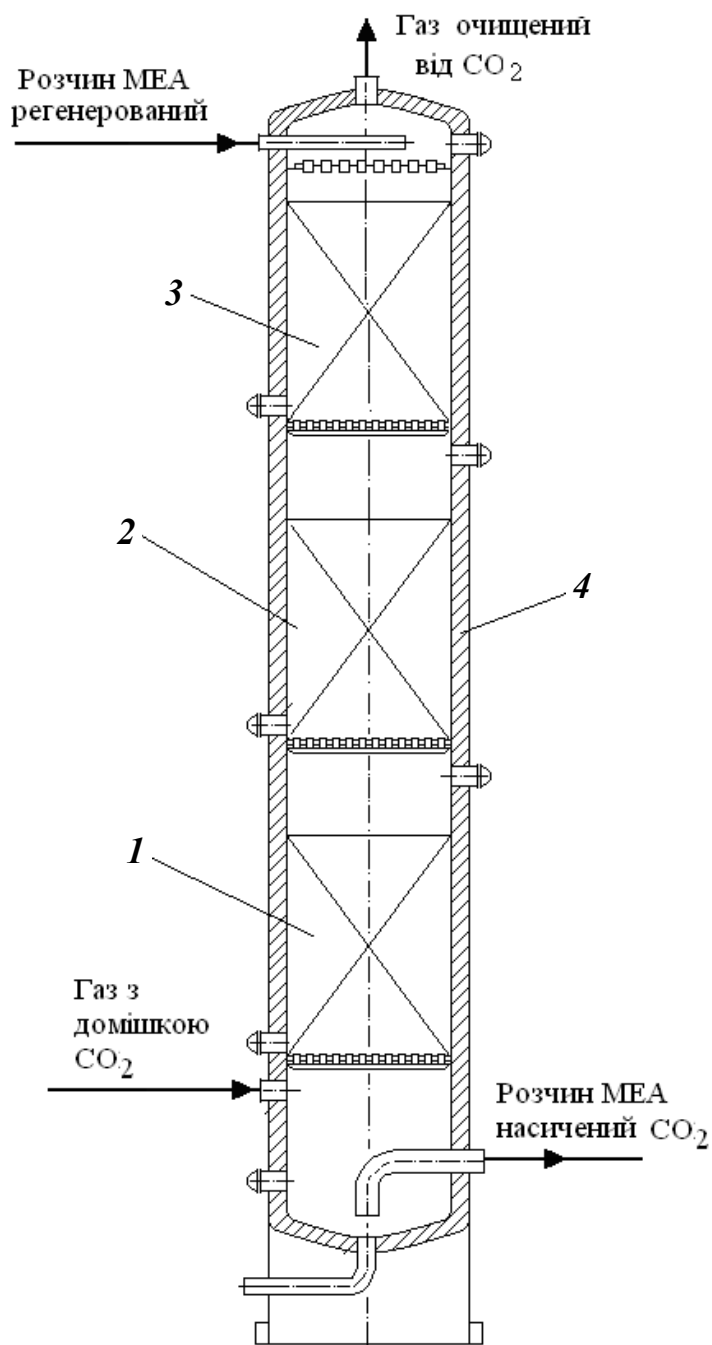


Рисунок 5.4. Абсорбер насадковий: 1 — поліпропіленові кільця Палля; 2, 3 — насадка керамічна; 4 — корпус абсорбера

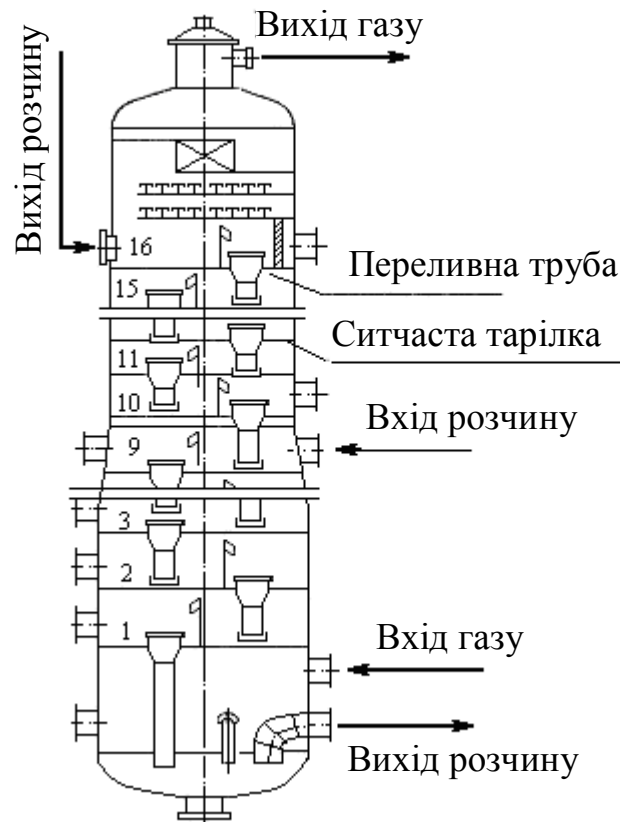


Рисунок 5.5. Абсорбер МЕА-очистки з ситчастими тарілками

Корпус абсорбера виготовлений зі сталі 16ГС, тарілки — з якісної вуглецевої сталі.

Абсорбер із ситчастими тарілками розділений на дві секції — верхню і нижню, у кожен з яких вводиться близько  $600 \text{ м}^3/\text{год}$  розчину. В абсорбері 15 ситчастих двозливних тарілок.

Схеми регенераторів МЕА розчинів з клапанними і ситчастими тарілками показано на рисунку 5.6).

В агрегатах виробництва аміаку потужністю 600 т/добу в установках очищення газу від  $\text{CO}_2$  знайшли застосування регенератори з клапанними тарілками (рисунок 5.6 а). В однопотокових схемах число тарілок у регенераторі звичайно складає 16—25, у двопотокових — до 35.

Широко використовують регенератори із ситчастими тарілками з вільним зливом, а також із тарілками провального типу. Відомий регенератор діаметром 3 м із ситчастими тарілками, що має зливальну перегородку висотою 0,35 м, стійко працює в широкому діапазоні навантажень, зокрема при витраті розчину 360 м<sup>3</sup>/год і навантаженню кип'ятильника за парою 30 т/год.

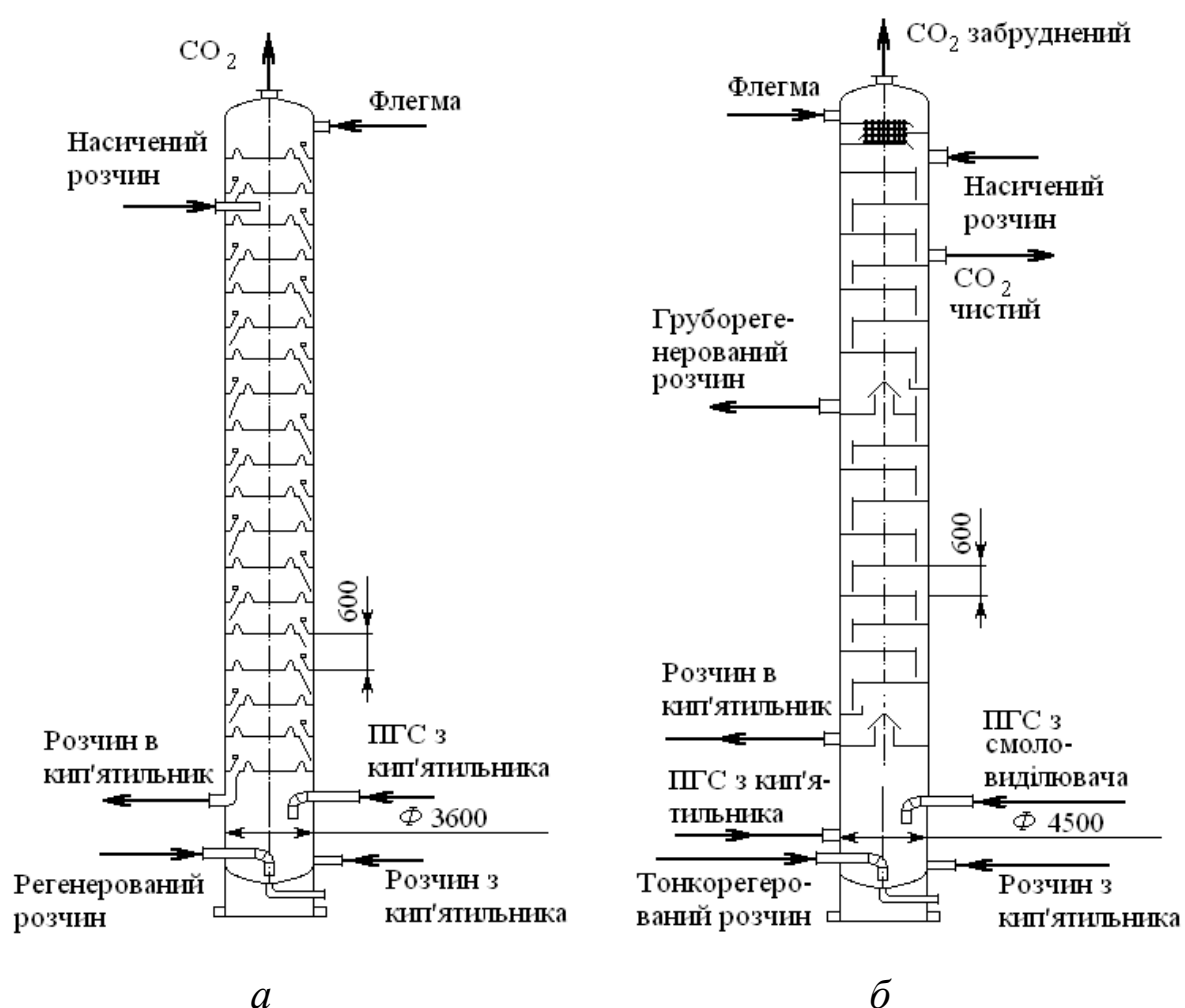


Рисунок 5.6. Схеми регенераторів МЕА розчинів з клапанними (а) і ситчастими (б) тарілками

При подальшому збільшенні навантаження за парою спостерігається захлинання апарату. Регенератор має сім тарілок.

Вільний перетин тарілок 3,5 %, діаметр отворів 6 мм, відстань між тарілками 0,8 м. Регенератор забезпечує регенерацію 17 %-вого розчину МЕА від 55—60 до 16—20 г/дм<sup>3</sup>, а 22—23%-вого до 28—33 г/дм<sup>5</sup>. Температура насиченого розчину складає 78 °С, температура у верхній частині апарата 102 °С, у нижній частині — 115°С.

Застосування тарілок з великим вільним перетином (до 10 %) і зі збільшеною площею переливних пристроїв (від 0,37 до 0,75 м<sup>2</sup>) дозволило істотно збільшити навантаження за розчином та паром на регенератор аналогічних розмірів. Швидкість рідини в переливах не перевищує 0,1—0,2 м/с. У регенераторі міститься 14 тарілок, відстань між якими змінюється по висоті апарата від 1,2 м у нижній частині до 0,8 м у верхній частині. Висота зливної перегородки зменшена до 0,2—0,25 м. Нижче наведені показники роботи цього регенератора:

Витрата розчину, м <sup>3</sup> /год .....	380—500
Витрата пари, т/год .....	35—52
Концентрація МЕА, % .....	13—15
Температура, °С	
насиченого розчину.....	90
у верхній частині регенератора .....	100—101
у нижній частині регенератора.....	123
Опір апарату, МПа .....	0,0294
Вміст СО <sub>2</sub> у насиченому розчині, г/дм <sup>3</sup>	
на 12-й тарілці .....	36,6
на 7-й тарілці .....	25,5
на 2-й тарілці .....	17,0
у регенерованому розчині .....	14,0—15,0

В агрегатах синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу експлуатується регенератор діаметром 4,5 м з 22 ситчастими тарі-

лками (рисунок 5.6 б). У верхній частині регенератора розміщені три ковпачкові тарілки, на які надходить флегма. Регенератор має дві секції. У верхній секції вільний перетин тарілок № 16—22 складає 5 %, а № 11—15 — 8 %. Площа перетину зливальної кишені  $1,92 \text{ м}^2$ . Напруженість зливу складає близько  $350 \text{ м}^3/(\text{м}\cdot\text{год})$ . Швидкість парогазової суміші в барботажній частині тарілки —  $0,8—1,6 \text{ м/с}$ .

У нижній секції всі тарілки (№ 1—10) мають вільний перетин 8 %; напруженість зливу близько  $200 \text{ м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{год})$ , швидкість парогазової суміші  $1,4—1,7 \text{ м/с}$ , висота зливального порога всіх тарілок  $0,22 \text{ м}$ .

На рисунку 5.7 показаний регенератор-рекуператор, що також працює в агрегатах синтезу аміаку  $1360 \text{ т/добу}$ . Він має дві секції. Діаметр верхньої секції  $3600 \text{ мм}$ , нижньої секції —  $3000 \text{ мм}$ . Загальна висота  $49 \text{ м}$ . У середині регенератора-рекуператора розміщені 31 ситчаста тарілка, в нижній — 9, у верхній — 22 тарілки. На 19 тарілках верхньої секції розташовані теплообмінні елементи з U-подібними трубками, по два елементи на кожній тарілці.

Поверхня теплообміну на одній тарілці  $178 \text{ м}^2$ . Загальна поверхня теплообміну одного апарату  $3200 \text{ м}^2$ . У конструкції апарату передбачена можливість одержання чистого диоксиду вуглецю, що містить не більше 0,02 % об. горючих. Тарілки верхньої секції мають площу барботажної частини  $7,4 \text{ м}^2$ . Площа зливальної кишені  $2,76 \text{ м}^2$ . Площа перфорації тарілок (№ 10—11) —  $0,282$ , (№ 12—28) —  $0,239$  і (№ 31—30) —  $0,256 \text{ м}^2$ . Швидкість розчину в зливальній кишені  $0,101 \text{ м/с}$  — у широкій частині і  $0,150 \text{ м/с}$  — у вузькій частині. Напруженість зливу в периферійній частині— $122 \text{ м}^3/(\text{м}\cdot\text{год})$ , у центральній —  $83,5 \text{ м}^3/(\text{м}\cdot\text{год})$ . Швидкість парогазової суміші в перфорованій частині —  $25—20 \text{ м/с}$ , у барботажній частині  $0,8 \text{ м/с}$ .

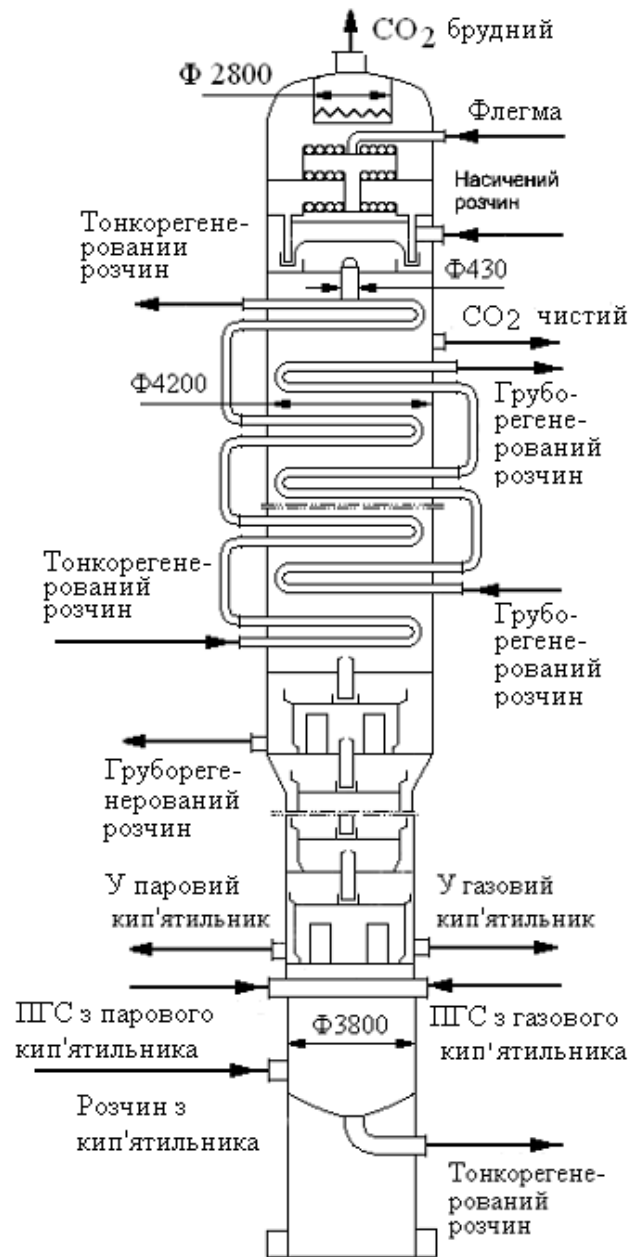


Рисунок 5.7. Регенератор з убудованими теплообмінними елементами (регенератор-рекуператор)

Тарілки нижньої секції мають площу барботажної частини  $5,5 \text{ м}^2$ . Площа зливальної кишені в широкій частині  $1,0 \text{ м}^2$ , у вузькій частині  $0,57 \text{ м}^2$ . Висота переливного порога  $0,22 \text{ м}$ . Живий перетин перфорованої частини тарілок  $0,296 \text{ м}^2$ . Швидкість розчину в зливальній кишені в широкій частині  $0,084 \text{ м/с}$ , у вузькій частині  $0,147 \text{ м/с}$ . Напруженість периферійного зливу

77 м<sup>3</sup>/(м·год), центрального зливу 50 м<sup>3</sup>/(м·год). Швидкість парогазової суміші в перфорованій частині 20—27 м/с, у барботажній частині тарілки — 1,2 м/с.

#### **5.1.4. Автоматизація процесу моноетаноламінового очищення газу**

Контроль і автоматизація процесу моноетаноламінового очищення ведеться з центрального пункту керування (ЦПК). Пуск і зупинка агрегату очищення здійснюється дистанційно з ЦПК. Для стабілізації режиму роботи установки регуляторами автоматично підтримують витрату грубо- і глибоко-регенерованих розчинів, що надходять в абсорбер, витрату всіх потоків розчинів, що направляються на регенерацію; регулюється витрата конденсату в абсорбері і регенераторі, рівень рідини в абсорбері і температура в регенераторі.

При зупинці робочого насосу передбачене введення резервного насосу. Якщо резервний насос не включається, щоб виключити попадання газу в насос, автоматично закривається клапан на лінії подачі розчину в абсорбер. Тиск у регенераторі підтримується автоматично за допомогою регулятора, встановленого на лінії виходу парогазової суміші з регенератора. При зниженні рівня розчину в кубі регенератора, автоматично включається лінія підживлення конденсатом циркулюючого розчину. Ведеться контроль за температурою розчину і парогазової суміші після повітряних холодильників і дистанційно (із ЦПК) регулюється робота вентиляторів, якими постачені ці апарати. Встановлені автоматичні газоаналізатори, що безупинно контролюють концентрацію діоксиду вуглецю в газі, який виходить з нижньої і верхньої секцій абсорбера.

## 5.2. ОЧИЩЕННЯ ГАЗУ ВІД CO<sub>2</sub> ГАРЯЧИМИ РОЗЧИНАМИ ПОТАШУ

В основі процесу очищення газу гарячими розчинами поташу лежить оборотна реакція



Застосування замість поташу карбонату натрію не економічно, тому що Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> значно менше розчиняється у воді і, отже, розчини карбонату натрію мають меншу поглинальну здатність.

Швидкість абсорбції гарячим поташним розчином істотно зростає при додаванні в розчин діетаноламіну (ДЕА). У практичних умовах застосовується водний розчин, що містить 25—30 % мас. поташу і 1,5—2 % мас. ДЕА. Підвищення концентрації розчину поташу більше 25—30 % пов'язане з загрозою забивання трубопроводів і апаратів солями, що можуть випадати в осад при порушенні технологічного режиму.

На відміну від етаноламінів розчинність CO<sub>2</sub> у гарячому розчині поташу  $V_{\text{CO}_2}$  сильно залежить від його парціального тиску  $p_{\text{CO}_2}$ .

Нижче наведені дані про розчинність CO<sub>2</sub> в водному розчині поташу, що містить 25 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і 1,5 % ДЕА при різних парціальних тисках:

при 80 °С (для абсорбера)

$p_{\text{CO}_2}$ , МПа	0,0144	0,1925	0,5877
$V_{\text{CO}_2}$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> розчину	20	40	50

при 120 °С (для регенератора)

$p_{\text{CO}_2}$ , МПа	0,0355	0,072	0,122
$V_{\text{CO}_2}$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> розчину	20	25	30



Виходячи з наведених вище даних, абсорбцію  $\text{CO}_2$  варто вести при підвищених тисках, а регенерацію розчину — при тиску, близькому до атмосферного і при температурі на 30—40 °С вище, ніж температура абсорбції.

На відміну від моноетаноламінового очищення при абсорбції  $\text{CO}_2$  гарячим розчином поташу не вдається досягнути високого ступеня виділення диоксида вуглецю з газу. Так, при очищенні конвертованого газу під тиском 2,8 МПа вміст  $\text{CO}_2$  в очищеному газі дорівнює 0,1 %. Це є недоліком процесу. Достойнством поташного очищення є менша витрата тепла на десорбцію  $\text{CO}_2$  з розчину. Це зумовлено, зокрема, тим, що теплота розчинення  $\text{CO}_2$  у гарячому розчині поташу приблизно в 2,5 рази нижча, ніж у моноетаноламіновому розчині і складає  $6,04 \cdot 10^3$  кДж/кг  $\text{CO}_2$ .

На рисунку 5.8 наведена технологічна схема очищення, яка використовується в сучасних установках виробництва аміаку потужністю 1360 т/добу. Через великі габарити абсорберів і регенераторів установлюють два агрегати очищення і регенерації меншої потужності (680 т/добу). Поглинальний розчин містить 25 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$  і 1,9 % ДЕА, у який додають 0,4 %  $\text{V}_2\text{O}_5$  для зменшення корозії, а також антиспінювач.

Конвертований газ під тиском 2,8 МПа і при температурі 80 °С надходить в нижню секцію абсорбера 1, зрошувану розчином з верхньої секції абсорбера і груборегенерованим розчином. Вміст  $\text{CO}_2$  у газі після нижньої секції абсорбера 1,7—2,0 %. Потім газ направляється у верхню секцію абсорбера, зрошувану глибокорегенерованим розчином поташу ( $180 \text{ м}^3/\text{год}$  при 65—70 °С). Вміст  $\text{CO}_2$  в очищеному газі знижується до 0,1 %. Абсорбція  $\text{CO}_2$  протікає на поверхні керамічної насадки із сідел Інталокс. Після бризковідділювача 2 газ надхо-

дить на наступне тонке очищення від  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  у реактор метанування.

Відпрацьований розчин поташу, що виходить з абсорбера і містить  $\text{CO}_2$   $40\text{--}42 \text{ м}^3/\text{м}^3$  розчину, надходить в гідравлічну турбіну 13 для рекуперації енергії шляхом зниження тиску до  $0,65 \text{ МПа}$ . Потім при температурі  $102 \text{ }^\circ\text{C}$  розчин подається на верх регенератора 5.

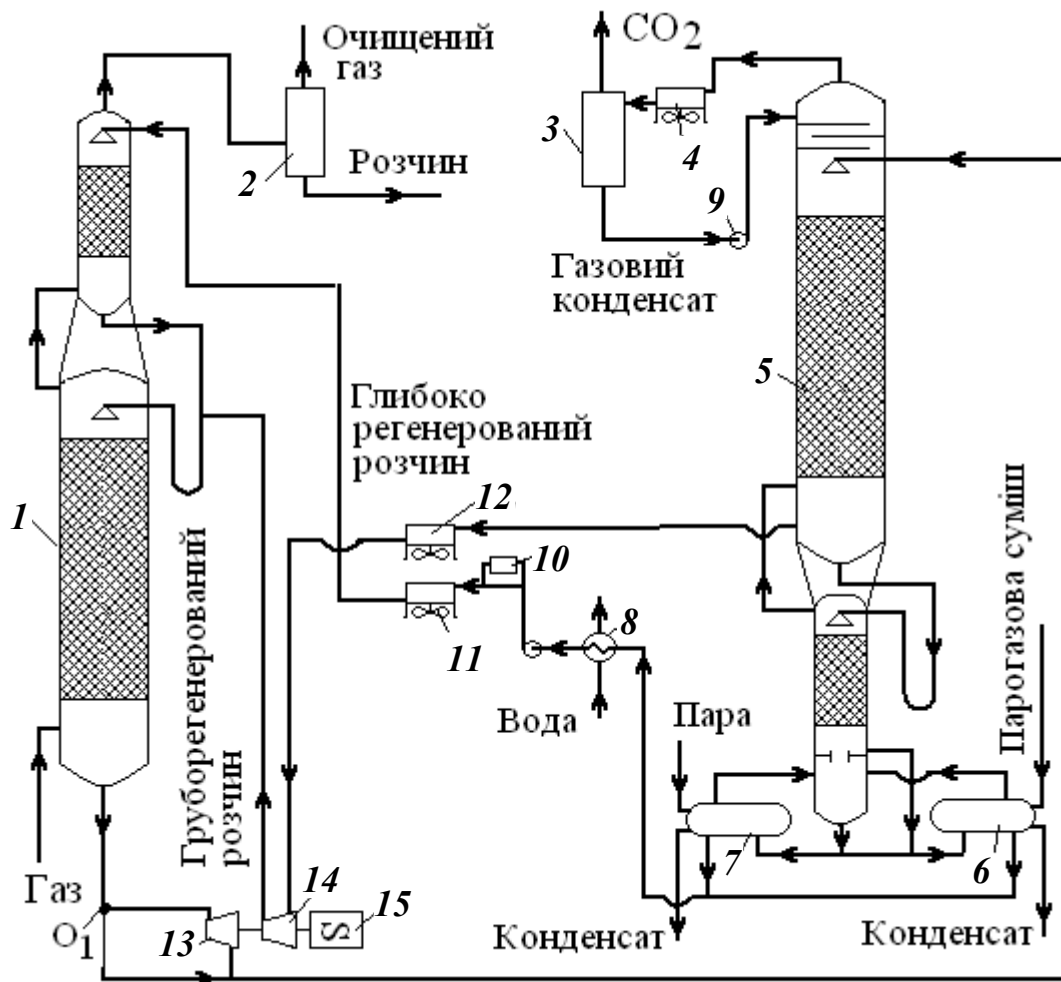


Рисунок 5.8. Схема очищення газу гарячим розчином поташу: 1 — абсорбер; 2, 3 — бризковідділювачі; 4, 11, 12 — повітряні холодильники; 5 — регенератор; 6 — газовий кип'ятильник; 7 — паровий кип'ятильник; 8 — підігрівач води; 9, 14 — насоси; 10 — фільтр; 13 — турбіна; 15 — електродвигун;  $\text{O}_1$  — відсікач

Десорбція  $\text{CO}_2$  з розчину і, отже, його регенерація відбувається в результаті зниження тиску розчину, кип'ятіння його в кип'ятильниках регенератора і відгону  $\text{CO}_2$  водяною парою на насадці регенератора. Приблизно 80 % розчину, тобто 650—730 м<sup>3</sup>/год, регенерується лише у верхній секції регенератора. Ця частина розчину охолоджується в повітряному холодильнику 12 і подається насосом 14 на зрошення нижньої секції абсорбера. Інші 20 % розчину додатково регенеруються в нижній секції регенератора і у газовому та паровому кип'ятильниках. Газовий кип'ятильник 6 обігривається гарячою парогазовою сумішшю після конверсії  $\text{CO}$ , а паровий кип'ятильник 7 — водяною парою. Тиск у кубі регенератора складає 0,17 МПа, температура глибокорегенерованого розчину після регенератора дорівнює 119 °С, а вміст  $\text{CO}_2$  14 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину.

Глибокорегенерований розчин охолоджується до 65—70 °С в підігрівачі живильної води 5, потім у повітряному холодильнику 11. Для очищення розчину від забруднень частина його (15 %) насосом 9 подається у фільтр 10.

Суміш диоксиду вуглецю з водяною парою при температурі не вище 102 °С виходить з регенератора, охолоджується в повітряному холодильнику 4 (тут конденсуються водяна пара), проходить бризковиділювач 3 і далі практично чистий діоксид вуглецю може бути використаний у виробництві карбаміду. Конденсат водяної пари з апарата 3 зрошує тарілки верхньої частини регенератора і використовується для підтримки постійної концентрації розчину.

**Основними апаратами** установки є абсорбер і регенератор. Абсорбер — двокорпусний апарат; верхній і нижній корпуси мають по три шари насадки з керамічних сідел Інталокс, розташованих на колосникових ґратах. Між шарами насадки розміщений пристрій для рівномірного розподілу розчину по

перетину абсорбера і для проходу газу знизу нагору. Нижній корпус абсорбера має внутрішній діаметр 3,4 м і висоту 30,78 м; верхній корпус — внутрішній діаметр 2,2 м і висоту 20,42 м. Апарат виготовлений з вуглецевої сталі. Регенератор — також двокорпусний апарат. У верхньому корпусі розташовані три шари, а в нижньому — один шар насадки з керамічних сідел Інталокс. Діаметр нижнього корпуса 3,7 м, висота 18,75 м; діаметр верхнього корпуса 4,5 м, висота 34,13 м. Апарат виготовлений з вуглецевої сталі; верхнє днище і частина верхнього корпуса зсередини плаковані нержавіючою сталлю.

Нижче наведені видаткові коефіцієнти на стадії очищення від  $\text{CO}_2$  гарячими розчинами поташу на 1 т аміаку:

Електроенергія, кВт·год	47
Поташ, кг	0,13
Диетаноламін (100 %), кг	0,02
Теплота, МДж	3185
Оксид ванадію, кг	0,0035

Інтенсивність процесів абсорбції і регенерації досить висока і дозволяє застосовувати цей спосіб очищення в установках великої одиничної потужності. Питома витрата тепла в цьому процесі нижче, ніж при етаноламіновому очищенні з застосуванням стандартних регенераторів. Однак глибина очищення від  $\text{CO}_2$  помітно менша, ніж при етаноламіновому очищенні.

## Питання для самоперевірки

1. Навести склад конвертованого природного газу.
2. Порівняйте якість різних етаноламінів, які застосовуються для очистки конвертованого газу від диоксиду вуглецю.
3. Які продукти утворюються при взаємодії моноетаноламіну з діоксидом вуглецю?
4. Яку температуру і який тиск необхідно підтримувати в абсорбері і десорбері, щоб досягти тонкого очищення конвертованого газу від диоксиду вуглецю?
5. Який вигляд має залежність константи швидкості реакції взаємодії МЕА з  $\text{CO}_2$  від температури?
6. Які технологічні схеми очищення конвертованого газу від  $\text{CO}_2$  Вам відомі, в чому їхня різниця і переваги?
7. Вказати можливі напрямки і прийоми для економії тепла в процесах очистки конвертованого газу від  $\text{CO}_2$ .
8. Чим і для чого заповнюється абсорбер МЕАО?
9. Які конструкції регенераторів МЕА розчину Вам відомі?
10. За якими показниками оцінюється робота регенератора МЕА очистки?
11. Чим відрізняється регенератор-рекуператор від звичайних регенераторів МЕАО?
12. Пропонується назвати видаткові коефіцієнти МЕАО на 1 т аміаку.
13. Що лежить в основі очищення конвертованого газу від  $\text{CO}_2$  гарячими розчинами поташу?
14. Навіщо подається газовий конденсат наверх регенератора?

15. А Ви можете пригадати технологічний режим роботи абсорбера і регенератора?

16. Перелічити видаткові коефіцієнти на стадії очищення конвертованого газу від  $\text{CO}_2$  гарячими розчинами поташу на 1 т аміаку.

## 6. ТОНКА ОЧИСТКА АЗОТОВОДНЕВОЇ СУМІШІ ВІД ОКСИДІВ ВУГЛЕЦЮ

Після видалення діоксиду вуглецю газ надходить на очищення від CO. У залежності від способу конверсії природного газу і оксиду вуглецю вміст конвертованого газу відповідно міняється. У таблиці 6.1 наведено склад газу, що очищається, а також застосовувані промислові способи очищення його від CO.

Таблиця 6.1. Склад газу, що очищається і способи тонкої очистки газів від CO

Спосіб виробництва технологічного газу	Вміст, об'ємн. %					Спосіб очистки від CO
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	Ar	
Парокисневоповітряна каталітична конверсія природного газу при атмосферному тиску і середньотемпературна конверсія CO	70,5	23,5	5,1	0,5	0,4	Абсорбція мідно-аміачним розчином
Парокиснева каталітична конверсія природного газу під тиском 0,2 МПа і середньотемпературна конверсія CO	92,8	0,6	3,2	2,4	1,0	Промивання газу зрідженим азотом
Двоступінчаста парова і пароповітряна конверсія природного газу під тиском 4 МПа та середньо- і низькотемпературна конверсія CO	74,6	24,0	0,7	0,4	0,3	Метанування

Вміст CO<sub>2</sub> у цих газах звичайно складає 0,01—0,1 %. У випадку очищення газу мідно-аміачним розчином припустимий вміст CO<sub>2</sub> складає 1—1,5 %, такий вміст відзначається звичайно при водному очищенні газу від CO<sub>2</sub>. Газ, що надходить на промивання зрідженим азотом, повинний містити CO<sub>2</sub> не більше 10 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

## 6.1. АБСОРБЦІЯ СО МІДНО-АМІАЧНИМИ РОЗЧИНАМИ

Абсорбція мідно-аміачним розчином застосовується в азотній промисловості лише на старих установках. Вона заснована на здатності розчинів солей одновалентної міді взаємодіяти з оксидом вуглецю (II) з утворенням комплексних сполук за реакцією:



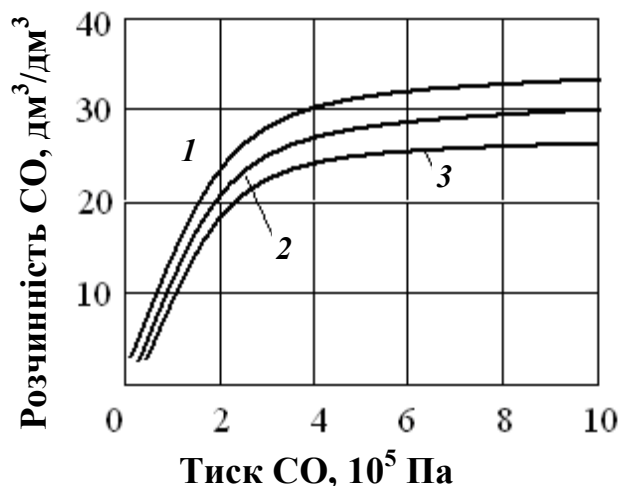
Як абсорбенти можуть бути використані розчини солей одновалентної міді мурашиної (форміати), оцтової (ацетати) і карбонової (карбонати) кислот у водному аміаку (аміачній воді). Абсорбційна здатність цих розчинів залежить від вмісту одновалентної міді, парціального тиску СО, температури і співвідношення аміаку і двооксиду вуглецю в розчині. Найбільше застосування в промисловості знайшли високоефективні мідно-аміачні ацетатно-карбонатні розчини наступного вмісту (у г/дм<sup>3</sup>):  $\text{Cu}^+$  — 110—120;  $\text{Cu}^{2+}$  — 20—25;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  — 115—140;  $\text{NH}_3$  — 130—150;  $\text{CO}_2$  — 100. Газ, що очищається, є відновлювачем. Щоб уникнути відновлення одновалентної міді  $\text{Cu}^+$  до металеві міді, до розчину додають також 15—20 % солі  $\text{Cu}^{2+}$  від загальної кількості міді.

На рисунку 6.1 показаний вплив температури і парціального тиску СО на абсорбційну здатність розчину. Наведені дані показують, що процес варто вести при низьких температурах, наприклад, при 0 °С. Застосування нижчих температур неприпустимо через небезпеку кристалізації розчину.

Щоб зменшити витрату аміачного холоду, застосовують абсорбцію розчином, охолодженим до +10 °С. У цьому випадку необхідна чистота азотоводневої суміші (вміст СО в очищено-



му газі не вище  $20 \text{ см}^3/\text{м}^3$ ) досягається при проведенні процесу під тиском, рівним 12 МПа (на старих установках) і 32 МПа (на новіших).



*Рисунок 6.1.* Вплив парціального тиску СО і температури на поглинальну здатність мідно-аміачного розчину при 4,9 МПа: 1 — при  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 — при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 — при  $40 \text{ }^\circ\text{C}$

На рисунку 6.2 показана спрощена схема процесу. Вихідний газ під тиском 32 МПа надходить у нижню частину скрубера 1, заповненого металевими кільцями.

Скрубер зрошується регенованим мідно-аміачним розчином при  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Тут азотоводнева суміш очищається від СО і більшої частини  $\text{CO}_2$ . Потім газ проходить лужний скрубер 2, зрошуваний 5 %-вим розчином їдкого натру або аміаку. У цьому апараті азотоводнева суміш очищається від залишків  $\text{CO}_2$  і зі вмістом СО не вище  $10\text{—}20 \text{ см}^3/\text{м}^3$  і  $\text{CO}_2$  не більш  $5 \text{ см}^3/\text{м}^3$  надходить на синтез аміаку.

Відпрацьований розчин після скрубера 1 подається в рекупераційну машину 3, де тиск відпрацьованого розчину знижується до 0,5 МПа, тобто до тиску в десорбері 4. Рекуперова-

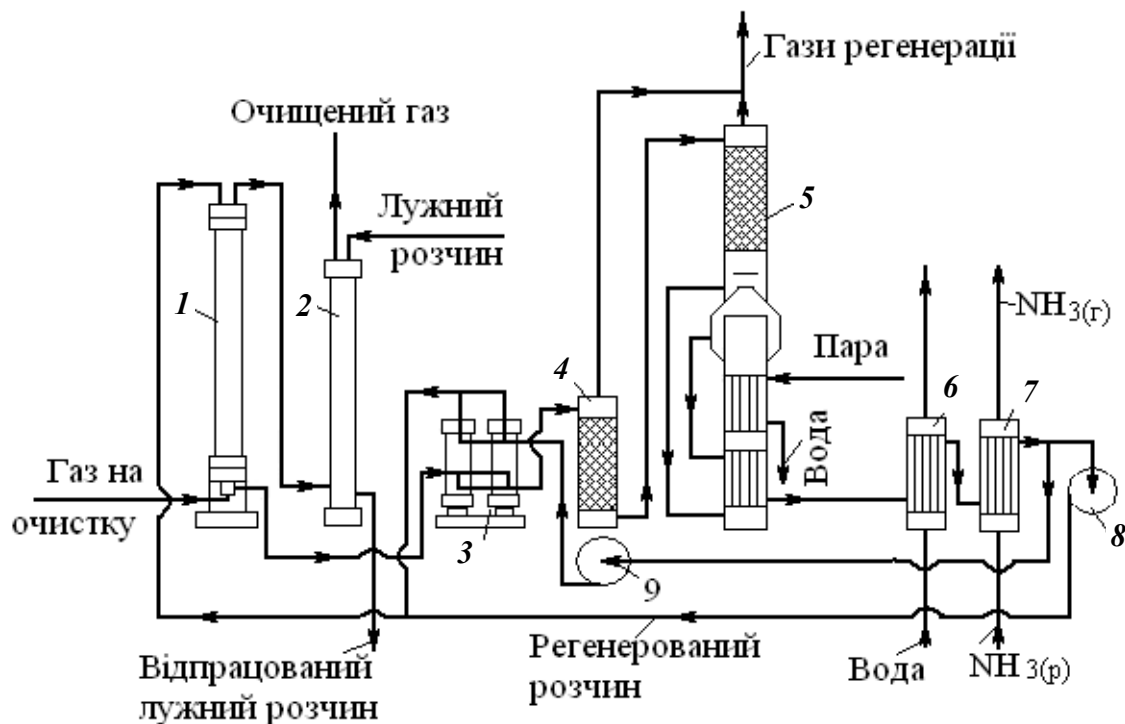


Рисунок 6.2. Схема мідно-аміачного очищення і регенерації розчину: 1 — скруббер мідно-аміачного розчину; 2 — лужний скруббер; 3 — рекупераційна машина; 4 — десорбер; 5 — регенератор; 6, 7 відповідно водяний і аміачний холодильники; 8 — триплекс-насос; 9 — відцентровий насос

на енергія використовується для нагнітання регенованого розчину. Далі розчин направляється на регенерацію в десорбер 4 і регенератор 5, де при тиску 0,1 МПа він нагрівається в теплообміннику, а потім у паровому підігрівнику регенератора до 80 °С. Вийшовши з регенератора, регенований розчин охолоджується у водяному і аміачному холодильниках 6 і 7 до +10 °С и подається в рекупераційну машину 3. Остання нагнітає розчин під тиском 34 МПа в скруббер 1. За допомогою цієї машини можна подавати в скруббер 75—80 % необхідної кількості мідно-аміачного розчину, інша подається триплекс-насосом 8.

Гази регенерації з апаратів 4 і 5 відмиваються від парів аміаку в абсорбері (на схемі не показаний) і повертаються на

конверсію CO; вони містять, % об'ємн.: 65 CO, 25 CO<sub>2</sub>, 8,7 H<sub>2</sub>, 2 N<sub>2</sub>, 0,15 Ar і 0,15 NH<sub>3</sub>.

В таблиці 6.2 наведені видаткові коефіцієнти на стадії мідно-аміачного очищення газу.

*Таблиця 6.2. Видаткові коефіцієнти на стадії мідно-аміачного очищення газу на 1 т NH<sub>3</sub>*

Їдкий натр, кг	2	Електроенергія, кВт·год	35
Аміак, кг	1,8	Вода, м <sup>3</sup>	15
Мідь, кг	0,1	Пара, кг	300
CH <sub>3</sub> COOH, кг	0,15	Аміачний холод, МДж	340

Цей спосіб очищення відрізняється невисокою інтенсивністю і складністю підтримки нормального технологічного режиму.

## 6.2. ПРОМИВАННЯ ГАЗУ ЗРІДЖЕНИМ АЗОТОМ

У цьому процесі зріджений азот (чистота 99,998 %) розчиняє оксид вуглецю (II), метан і аргон; одержувана в результаті азотоводнева суміш ретельно очищена від каталізаторних отрут і інертів (CH<sub>4</sub>+Ar). Вміст оксиду вуглецю в такій суміші складає 0—20 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Процес розчинення CO, CH<sub>4</sub> і Ar зрідженим азотом ведуть при надлишковому тиску і низьких температурах. На рисунку 6.3 наведена спрощена схема цього процесу.

У ній замість двох зазначених один передаміачний теплообмінник і аміачний холодильник на лінії конвертованого газу і азоту високого тиску; замість трьох послідовно включених

теплообмінників на лінії конвертованого газу зазначений один; не показані на цих лініях осушувачі і фільтри. Необхідний для процесу холод створюється дроселюванням азоту від 20 до 2,6 МПа.

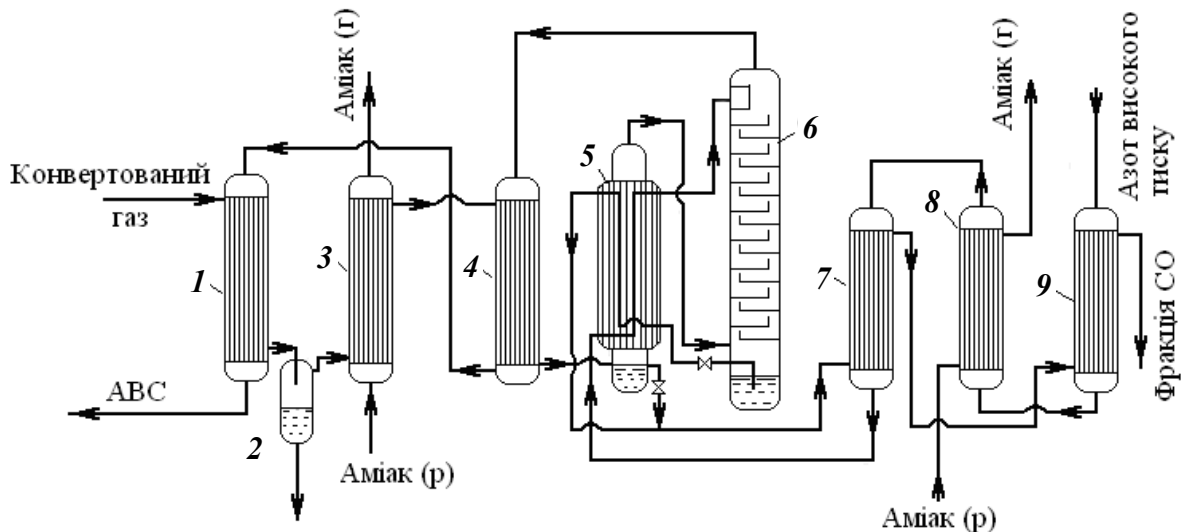


Рисунок 6.3. Схема агрегату промивання газу зрідженим азотом: 1, 4, 7, 9 — теплообмінники; 2 — бризковиділювач; 3, 8 — аміачні холодильники; 5 — випарник; 6 — промивна колона

Конвертований газ у передаміачному теплообміннику 1 охолоджується потоком азотоводневої суміші; волога, що міститься в ньому, конденсується і відокремлюється в бризковиділювачі 2. Подальше охолодження газу до мінус 40 — мінус 43 °С ведуть в апараті 3 за рахунок випарювання в трубному просторі зрідженого аміаку, який кипить при температурі мінус 45 — мінус 48 °С. Пройшовши осушувач і фільтр, конвертований газ охолоджується в теплообміннику 4 до мінус 186 °С потоком азотоводневої суміші. Далі у випарнику 5 газ охолоджується до мінус 192 °С фракцією оксиду вуглецю (II), що кипить при 0,05 МПа. При цьому з конвертованого газу конденсується частина  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  і  $\text{Ar}$ . Потім газ надходить у промивну колону 6,

зрошувану чистим зрідженим азотом. Проходячи знизу нагору колону з великим числом тарілок, газ остаточно очищається від  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  і  $\text{Ar}$ , що розчиняються в рідкому азоті, утворюючи фракцію  $\text{CO}$  вмісту, % об'ємн.:  $\text{CO}$  20—30;  $\text{N}_2+\text{Ar}$  45—75;  $\text{H}_2$  5—7;  $\text{CH}_4$  2—8.

Очищена азотоводнева суміш при температурі мінус 190—193 °С по виходу з промивної колони надходить у теплообмінники 4 і 1, де охолоджує конвертований газ, а потім при 20—30 °С йде на синтез аміаку.

**Потік азоту.** Чистий газоподібний азот, стиснутий до 19,6 МПа, охолоджується фракцією оксиду вуглецю в теплообміннику 9, а потім в аміачному холодильнику 8 до температури мінус 45°С киплячим аміаком. Пройшовши вологовідділювач, осушувач і фільтр (на схемі не показані), азот високого тиску охолоджується до мінус 184°С фракцією  $\text{CO}$  у теплообміннику 7, дроселюється до тиску 2,6 МПа, додатково охолоджуючись при цьому, проходить змійовик випарника 5, цілком скраплюється і надходить на зрошення тарілок колони 6.

Зріджена фракція  $\text{CO}$ , що виходить з нижньої частини промивної колони 6, дроселюється до 0,05 МПа і охолоджує конвертований газ і азот у випарнику 5. Конденсат з куба випарника дроселюється до тиску 0,05 МПа і, охолоджуючись, підмішується до основного потоку фракції  $\text{CO}$ , що виходить з випарника 5. Потім холод цієї фракції рекуперується в теплообмінниках 7 і 9. Для одержання азотоводневої суміші стехіометричного вмісту в газову суміш дозують азот тиском 2,5 МПа. Видаткові коефіцієнти на 1 т аміаку на стадії промивання газу зрідженим азотом для агрегату продуктивністю 15 тис.  $\text{м}^3/\text{год}$  наведені нижче:

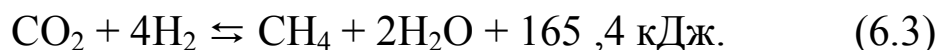
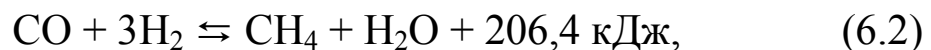
Аміачний холод ( $T = -45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),	МДж,	65
Азот, $\text{м}^3$		3880
Вода, $\text{м}^3$		35

Як відхід одержують  $400\text{ м}^3$  фракції  $\text{CO}$ .

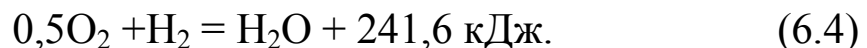
Отримана азотоводнева суміш відрізняється великою чистотою і малим вмістом у ній інертних газів. Недоліками процесу є складна технологічна схема, високі видаткові коефіцієнти, труднощі створення агрегатів великої потужності і значна потреба в експлуатаційному персоналі.

### 6.3. МЕТАНУВАННЯ

На сучасних установках потужністю  $1360\text{ т/добу}$  аміаку тонке очищення азотоводневої суміші від  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  ведуть шляхом каталітичного гідрування цих сполук до метану в агрегаті метанування. При цьому протікають наступні реакції:



Якщо в газі присутній кисень, то він також гідрується



Принципова технологічна схема процесу метанування азотоводневої суміші представлена на рисунку 6.4. Азотоводнева суміш, звільнена від  $\text{CO}_2$  до залишкового вмісту його  $0,1\%$  і яка містить не більш  $0,6\%$   $\text{CO}$ , підігрівається в теплообмінниках  $1$  і  $2$  за рахунок конвертованого газу до температури  $316\text{ }^{\circ}\text{C}$  і подається в реактор метанування  $3$ . В цьому реакторі в шарі нікелевого каталізатору відбувається конверсія залишкових оксидів вуглецю в метан і водяну пару. Температура в реакторі  $3$

підвищується за рахунок екзотермічності реакції метанування до 364 °С. Щоб уникнути перевищення температури за межі 364 °С внаслідок збільшення в вихідному газі оксидів вуглецю, застосовується байпасне регулювання температури в теплообмінниках 1 і 2.

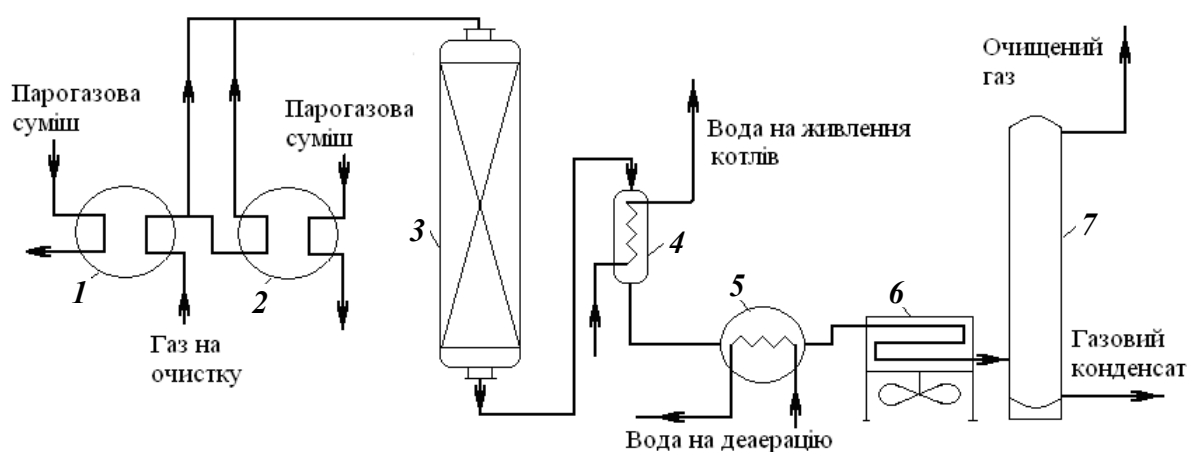


Рисунок 6.4. Схема метанування: 1, 2 — теплообмінники; 3 — реактор метанування; 4, 5 — підігрівники води; 6 — повітряний холодильник; 7 — сепаратор

Після метанування азотоводневу суміш пропускають через підігрівники води 4 і 5, а потім охолоджують в повітряних холодильниках 6 до температури 43—45 °С і подають в сепаратор 7 для відокремлення газового конденсату. Вміст CO і CO<sub>2</sub> в очищеній азотоводневій суміші не перевищує відповідно 20 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> і 5 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Процес метанування йде при об'ємній швидкості газу 4000—5000 год<sup>-1</sup>. Нікельалюмінієвий каталізатор перед початком процесу метанування піддають відновленню в атмосфері водню.

Активність каталізатору метанування знижується, в основному, через отруєння його сполуками сірки і миш'яку, а також за рахунок спікання та відкладення на його поверхні вуг-

лецю. Каталізатор витримує температуру до 600—650 °С. Присутність в азотоводневій суміші 10—20 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сірки зменшує термін служби каталізатору приблизно на один рік.

Каталізатор метанування випускають у вигляді таблеток розміром від 4—5 до 8—10 мм.

Попадання розчину моноетаноламіну в метанатор призводить до поступового зниження активності каталізатору. Якщо каталізатор достатньо захищений від попадання забруднюючих і отруйних речовин, а також відсутні різкі перегріву, то експлуатаційні показники його зберігаються протягом 3—5 років.

Причиною передчасної заміни каталізатору може бути механічне руйнування таблеток, що призводить до підвищення гідравлічного опору в шарі каталізатору.

При короткочасних зупинках (до 3—4 год) каталізатор залишають в атмосфері робочого газу, при цьому температура може бути знижена до 200 °С. У випадку подальшого зниження температури тиск також зменшують до 0,4—0,1 МПа зі швидкістю не більше 0,5 МПа/год і робочий газ заміняють азотом (<0,2 % O<sub>2</sub>), залишаючи апарат під надлишковим тиском газу.

В комплексному очищенні азотоводневого газу від оксидів вуглецю методом каталітичного гідрування поширені нікелі каталізатори, які активніші в порівнянні з залізними. За присутності цих каталізаторів процеси гідрування СО і СО<sub>2</sub> до метану при температурі 300—400 °С і в великому надлишку водню характеризуються високою вибірковою, що усуває труднощі, пов'язані з утворенням вуглецевих відкладень.

Більшість промислових каталізаторів метанування містить як активну фазу нікель, нанесений на інертні носії (оксиди алюмінію і кремнію, каолін і кальцій-алюмінатний цемент). Як промотори або структурні стабілізатори використовують також оксиди хрому і магнію.



Активність каталізаторів визначається вмістом у них оксиду нікелю; не менш важлива і здатність його до відновлення, тому що частина оксиду нікелю утворює з носієм складновідновлювані сполуки.

У таблиці 6.3 наведене порівняння активності і інших показників якості трьох типів каталізаторів: нікель-алюмокальцієвого, нікельалюмінієвого і нікель-алюмохромового, визначених в лабораторних умовах.

**Таблиця 6.3. Основні характеристики каталізаторів метанування**

Показник	Каталізатор		
	НКМ-1	НКМ-4А	ТО-2
Вміст нікелю (у перерахуванні на Ni), % мас. на прожарену речовину	36,0±3,0	35,0±3,0	38,0±3,0
Насипна щільність, кг/дм <sup>3</sup> , у межах	1,1-1,3	1,0—1,3	1,1-1,4
Механічна міцність при роздавлюванні (середня), МПа			
зусилля, що руйнує, на торець, не менше	25,0	30,0	25,0
зусилля, що руйнує, по взірцю, не менше	2,5	5,0	3,5
Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г, не менше	150	140	150
Активність			
мінімальна температура*, що забезпечує вміст СО на виході не більш $1 \cdot 10^{-3}$ % після попереднього перегріву, °С, не більше	170	180	160
швидкість реакції гідрування СО**, $10^5$ м <sup>3</sup> /(с·кг каталізатору), не менше	1,5	0,5	2,5

\* Установа динамічна, розмір зерен 2—3 мм, обсяг завантаження 5 см<sup>3</sup>; тиск 3,0 МПа, об'ємна швидкість 4000 год<sup>-1</sup>, вміст у вихідному газі 0,3—1,0 % об. СО і 0,00—0,03 % об. СО<sub>2</sub>; температура перегріву 550±10 °С для каталізаторів НКМ-1 і ТО-2 і 650±10 °С для НКМ-4А.

\*\* Установа проточно-циркуляційна, промислові таблетки; тиск атмосферний, вміст СО у циркуляційному циклі 0,3 % об., температура 200±1 °С.

Промислові каталізатори метанування повинні мати наступні основні властивості:

1) висока активність, що зумовлена об'ємною швидкістю і температурою, при якій каталізатор працює, і залишковим вмістом оксидів вуглецю; при використанні очищеного газу для агрегату синтезу аміаку діоксид вуглецю є шкідливішим компонентом, ніж СО, тому що може утворювати карбонат амонію, який, потрапляючи в турбіни, відкладається на лопатках і виводить їх з ладу;

2) термостійкість — збереження активності каталізатору при нетривалому нагріванні до максимальної температури. При порушеннях технологічного режиму стадій, які передують метануванню, пусках і зупинках у газі, що очищається, може різко збільшитися вміст оксидів вуглецю, що призведе до підвищення температури в шарі каталізатору, і якщо він не термостійкий — до виводу його з ладу;

3) стабільність, тобто стійкість каталізатору до впливу реакційного середовища і домішок, наявних у газі.

Вітчизняні каталізатори випускаються у формі оксидів у вигляді таблеток. Деякі каталізатори (наприклад, С-13-4) випускаються у вигляді кульок.

Каталізатори метанування термічно стабільні до 550 °С (НКМ-1, ТО-2), присутність у каталізаторі оксиду кальцію підвищує його термостабільність до 650 °С (С-13-4, НКМ-4А). В таблиці 6.4 показані умови, а саме: об'ємна швидкість і температура, при яких досягається потрібний ступінь очистки газу від СО.

**Таблиця 6.4. Температура, °С, при якій досягається очистка газу від СО до залишкового вмісту його менш 2 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>**

Каталізатор	Об'ємна швидкість, год <sup>-1</sup>		Каталізатор	Об'ємна швидкість, год <sup>-1</sup>	
	10000	20000		10000	20000
3-13-4	225	260	НКМ-1	180	200
НКМ-4А	215	235	ТО-2	165	180
3543	200	220	6542	160	180

Видно, що за оптимальною температурою промислові каталізатори значно відрізняються один від одного. Також видно негативний вплив на ступінь очищення від СО об'ємної швидкості, а саме: чим більше об'ємна швидкість газового потоку, тим вищу температуру потрібно підтримувати, щоб забезпечити необхідну якість очищеного газу.

Відновлений каталізатор пірофорний, тому перед вивантаженням з реактора його необхідно окислити, а при тривалій зупинці — запасивувати (поверхня каталізатору покривається оксидною плівкою).

В обох випадках на початку каталізатор пасивують, для чого поступово знижують температуру в струмі азотоводневої суміші до 280—310 °С зі швидкістю приблизно 50 °С за годину, потім подачу газу припиняють, знижують тиск до 0,1—0,2 МПа, продувають систему азотом (не менше 99,97 % N<sub>2</sub>) до відсутності горючих і зменшують температуру до 60—40 °С. Після охолодження каталізатору в струмі чистого азоту додають зростаючу кількість повітря — до 0,2—0,3 % O<sub>2</sub>, контролюючи температуру в шарі каталізатору, яка не повинна перевищувати 60—80 °С. У випадку підвищення температури необхідно тимчасово зменшити або зовсім припинити дозування повітря. При зниженні температури каталізатору до температури

ри навколишнього середовища і вмісті  $O_2$  не менше 1—2 % подача азоту припиняється.

Якщо каталізатор необхідно вивантажити, його окисляють, для чого в метанатор подають повітря і апарат якийсь час продувають. Попередньо запасивований каталізатор обробляють паром, потім продувають повітрям.

Каталізатор вивантажують з апарату за допомогою установки пневматичного вивантаження через верхній люк при демонтованих ґратах або, за необхідності, через нижній бічний люк.

При тривалій зупинці метанатору попередньо запасивований каталізатор залишають під надлишковим тиском азоту, що містить 1—2 %  $O_2$ . Перед подальшою експлуатацією каталізатор активують у струмі азотоводневої суміші при температурі газу, що надходить у метанатор, 280—310 °С, і визначають залишковий вміст оксидів вуглецю в ньому на виході з апарату. Якщо через 5—6 годин активації вміст  $CO$  і  $CO_2$  більший регламентних норм, температуру в шарі каталізатору варто поступово підвищувати до 400 °С, вводячи в азотоводневу суміш по байпасній лінії конвертований газ, що надходить після середньотемпературної конверсії оксиду вуглецю.

Основним апаратом установки тонкого очищення конвертованого газу є метанатор (рисунок 6.5), який являє собою вертикальну циліндричну судину діаметром 3,8 м і висотою 7,66 м, у якому розміщують 40 м<sup>3</sup> каталізатору.

Теоретичне підвищення температури газу за рахунок теплого ефекту реакції складає 73 °С на мольний відсоток  $CO$ .

При зазначеному вище вмісті  $CO$  і  $CO_2$  у газі підвищення температури за рахунок реакції метанування складає близько 48 °С (з урахуванням теплових втрат).

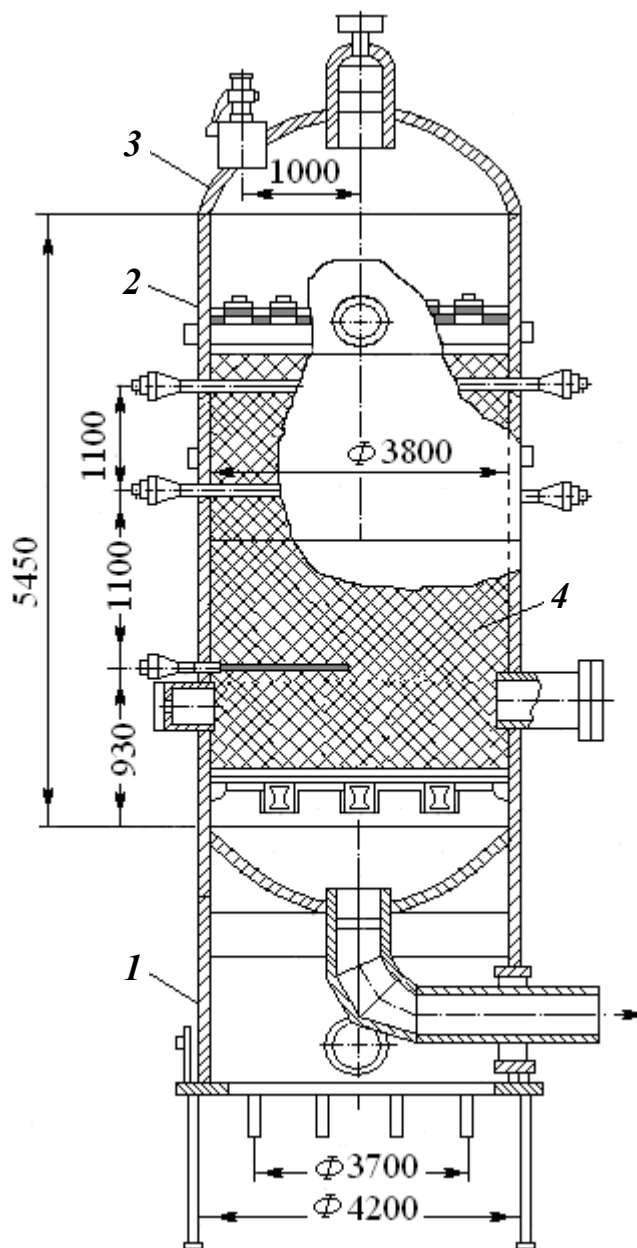


Рисунок 6.5. Метанатор: 1 — опора; 2 — обичайка; 3 — кришка; 4 — каталізатор

Підігрів газу перед метануванням здійснюється в два ступені. Спочатку газ підігрівається від 70 до 120 °С в теплообміннику синтез-газом після першого ступеню компресора. Потім газ нагрівається в теплообміннику до 316 °С газом, що входить у низькотемпературний конвертор оксиду вуглецю (II).

Задана температура газу на вході в каталізатор підтримується автоматично, шляхом байпасу частини цього газу. Газ з тиском 26,17—105 Па і температурою 316 °С надходить у метанатор і проходить зверху вниз крізь шар нікелевого каталізатору. Далі газ з температурою 364 °С виходить з метанатору. Залишковий вміст CO, CO<sub>2</sub> і O<sub>2</sub> у газі складає не більше 10 ppm.

Унаслідок високої екзотермічності реакції метанування при завищеному вмісті CO і CO<sub>2</sub> у газі, що подається в метанатор, можливий значний розігрів каталізатору (розрахункова температура складає 455 °С). У зв'язку з цим передбачений ретельний контроль температури у всіх шарах каталізатору. При досягненні в будь-якій точці метанатору 400 °С спрацьовує відповідне блокування.

Зниження температури газу до 43 °С відбувається в повітряному холодильнику. Вологу від охолодженого газу відокремлюють у сепараторі.

Технологічний конденсат із сепаратору відводиться в упарювальну колону, а газ надходить на всмоктування компресора синтез-газу.

Очищений газ має наступний склад, % об.:

H<sub>2</sub> — 73,84; N<sub>2</sub> — 24,75; CH<sub>4</sub> — 1,10; Ar — 0,31; CO + CO<sub>2</sub> — не більше 10 ppm.

Очищення азотоводневої суміші в метанаторі може погіршуватися через зниження температури газу на вході в реактор, викликаного несправністю теплообмінника або частковою дезактивацією каталізатору. В останньому випадку необхідно знизити витрату азотоводневої суміші і підняти температуру газу, що надходить у реактор.

У процесі роботи регулярно контролюється температура газу на вході в метанатор і виході з нього, у шарах каталізатору.

ру, а також вміст оксидів вуглецю в азотоводневій суміші до і після очищення.

При цьому строго фіксуються всі моменти порушення норм технологічного режиму.

Процес очищення газу метануванням відрізняється простотою, легкістю керування, повнотою автоматизації, можливістю створення установок великої одиничної потужності. Він добре поєднується з енерготехнологічною схемою виробництва аміаку.

Недоліком процесу є підвищення концентрації метану в азотоводневій суміші, що знижує ступінь перетворення азотоводневої суміші в аміак.

Установка метанування цілком автоматизована і керується з ЦПУ. Температура газу, що надходить у метанатор автоматично підтримується байпасуванням частини газу теплообмінника. Температура очищеної азотоводневої суміші стабілізується на заданому рівні регулюванням роботи вентиляторів повітряного холодильника. У брызковідділювачі автоматично підтримується рівень рідини. Щоб уникнути перегріву каталізатору і ушкодження корпусу метанатору, перед ним встановлений відсікач, що припиняє подачу газу на метанування при досягненні максимально допустимої температури в метанаторі. При підвищенні тиску перед метанатором вище допустимого, газ автоматично скидається на смолоскип.

## Питання для самоперевірки

1. З яких компонентів складається конвертований газ, що надходить до відділення тонкої очистки від CO?
2. Які промислові способи Вам відомі для доочищення конвертованого газу від CO?
3. За якою реакцією здійснюється процес абсорбції CO мідно-аміачним розчином?
4. За яких умов здійснюється процес абсорбції CO мідно-аміачним розчином?
5. З яких апаратів складається технологічна схема мідно-аміачного доочищення конвертованого газу від CO і регенерації розчину?
6. Особливості технологічної схеми агрегату промивання газу зрідженим азотом, навіщо вона?
7. З якою метою здійснюють процес метанування конвертованого газу?
8. Яким каталізатором завантажений реактор метанування?
9. Яким чином здійснюють процеси активації і пасивації каталізатору метанування?
10. Які параметри контролюють в процесі метанування конвертованого газу?
11. Накреслити технологічну схему мідно-аміачного очищення і регенерації розчину від CO.
12. Якими видатковими коефіцієнтами характеризується процес мідно-аміачного очищення газу від CO?
13. На яких засадах ґрунтується технологічна схема промивання газу зрідженим азотом?
14. Пригадайте реакції каталітичного гідрування CO і CO<sub>2</sub>.
15. Чи впливає присутність сірки на термін служби каталізатору?
16. Що Ви можете розповісти про автоматизацію процесу метанування?



## 7. ТЕХНОЛОГІЯ АМІАКУ

### 7.1. ГОТОВА ПРОДУКЦІЯ ТА СИРОВИНА ДЛЯ СИНТЕЗУ АМІАКУ

Випускається три марки аміаку зрідженого технічного: А — для виробництва азотної кислоти, азотування, для використання як холодоагенту, при створенні захисної атмосфери; А<sub>к</sub> — для транспортування магістральним аміакопроводом і поставок на експорт; Б — для використання як азотного добрива й переробки в мінеральні добрива. З аміаку виробляють азотну кислоту, аміачну і кальцієву селітри, карбамід, амофос. Він застосовується в органічному синтезі, медицині, як розчинник для багатьох азот-органічних сполук.

Вимоги до якості аміаку наведені у таблиці 7.1.

Таблиця 7.1. Вимоги до якості аміаку зрідженого технічного

Назва показників	Норма для марки		
	А	А <sub>к</sub>	Б
Масова частка NH <sub>3</sub> , % не менше	99,9	99,6	99,6
Масова частка N <sub>2</sub> , % не менше	-	82	82
Масова частка води (залишок після випарування), %	-	0,2-0,4	0,2-0,4
Масова частка води (метод Фішера), % не більше	0,1	-	-
Масова концентрація масла, мг/дм <sup>3</sup> , не більше	2	2	8
Масова частка заліза, мг/дм <sup>3</sup> , не більше	1	1	2

В аміаку марки А<sub>к</sub> обмежується масова доля загального хлору у кількості не більше 0,5 мг/кг та масова доля оксиду вуглецю в межах 30 ± 10 мг/кг. Випускається аміак водний технічний, що містить не менше 25 % аміаку і до 8 г/дм<sup>3</sup> діоксиду

вуглецю. Такий продукт застосовується як азотне добриво в сільському господарстві, для амонізації кормів в тваринництві, а також у виробництві барвників і в електролітичному виробництві металів та сплавів.

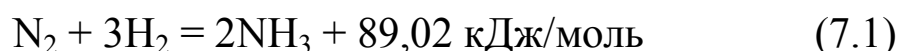
Аміак зріджений транспортується трубопроводами, в спеціальних аміачних залізничних і автомобільних цистернах, у сталевих балонах ємністю від 20 до 50 л. Гарантійний строк зберігання аміаку зрідженого 1 рік від дня виготовлення. Гарантійний термін зберігання водного аміаку дорівнює 0,5 року. Потрапляння зрідженого аміаку на шкіру справжнє опік. Вдихання аміаку викликає опік дихальних шляхів. Суміш аміаку з повітрям вибухонебезпечна.

Вихідною сировиною для виробництва синтетичного аміаку слугує азот і водень у вигляді азотоводневої суміші (АВС). Азот отримують з атмосферного повітря, а водень виробляють, головним чином, з природного газу та нафтопродуктів каталітичною конверсією та піролізом, а також шляхом виділення його з коксового газу, електролітичного розкладення води і ін. Приблизно 60 % аміаку, що виробляється в Україні, використовується на виготовлення карбаміду, аміачної і кальцієвої селітри, різних мінеральних добрив. Інша частина йде на виробництво солей, синильної кислоти, хладонів, медичних препаратів. На виробництво 1 т аміаку в проектах закладено витрати природного газу на рівні 1250 м<sup>3</sup>. Це дуже високе споживання природного газу пояснюється застарілістю аміачних агрегатів, які побудовані більше 30 років тому і потребують заміни на нові з кращими показниками якості, матеріалоемності, енергоспоживання й екології. Попит на аміак зростає влітку і зменшується взимку. Важливе значення має постачання аміаку на експорт. Підвищення цін на природний газ і енергоносії змушує виробників удосконалювати технологію аміаку.

## 7.2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ АМІАКУ

### 7.2.1. Рівновага реакції синтезу аміаку

Рівновага реакції синтезу аміаку



зміщується вправо зі зниженням температури й підвищенням тиску. Вміст аміаку в рівноважній газовій суміші наведений в таблиці 7.2.

Таблиця 7.2. Вміст аміаку в рівноважній газовій суміші

Температура, °C	Вміст NH <sub>3</sub> при тиску, МПа				
	1	10	30	60	100
325	10,38	—	—	—	—
375	5,25	30,95	—	—	—
400	3,85	24,91	—	—	—
425	2,80	20,23	—	—	—
450	2,04	13,35	35,5	53,6	69,4
475	1,61	12,98	31,0	47,5	63,5
500	1,20	10,40	26,2	42,1	—
600	0,49	4,53	12,84	24,04	31,43
700	0,23	2,18	7,28	12,60	12,87

Залежність константи рівноваги  $K'_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}}$  реакції

(7.1) описується емпіричним рівнянням:

$$\lg \sqrt{K'_p} = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \lg T + \beta T - 1,8564 \cdot 10^{-7} T^2 - I, \quad (7.2)$$

де  $T$  — температура, К;  $\beta$  і  $I$  — коефіцієнти, які залежать від тиску і значення яких наведені в таблиці 7.3.

Таблиця 7.3. Значення коефіцієнтів  $\beta$  і  $I$ 

Тиск, МПа	$\beta$	$I$
0,98	0	1,993
2,94	$3,4 \cdot 10^{-5}$	2,021
4,90	$1,256 \cdot 10^{-4}$	2,090
9,80	$1,256 \cdot 10^{-4}$	2,113
29,40	$1,256 \cdot 10^{-4}$	2,206
58,90	$1,0856 \cdot 10^{-3}$	3,059
98,10	$2,6833 \cdot 10^{-3}$	4,473

Парціальні тиски компонентів реакції в залежності від їх концентрації  $C_{N_2}, C_{H_2}, C_{NH_3}$  (у відсотках об.) і загального тиску газової суміші  $P$  (у МПа) можна виразити в такий спосіб:

$$p_{N_2} = \frac{C_{N_2} P}{100}; \quad p_{H_2} = \frac{C_{H_2} P}{100}; \quad p_{NH_3} = \frac{C_{NH_3} P}{100}. \quad (7.3)$$

Тоді константа рівноваги синтезу аміаку може бути визначена так:

$$K_p = \frac{C_{N_2} C_{H_2}^3 P^2}{C_{NH_3}^2 \cdot 10^4}. \quad (7.4)$$

Для рішення рівнянь щодо концентрації скористаємося додатковими рівняннями:

$$C_{H_2} + C_{N_2} + C_{NH_3} = 100\%; \quad C_{H_2} : C_{N_2} = 3; \quad (7.5)$$

$$C_{N_2} = \frac{100 - C_{NH_3}}{4}; \quad C_{H_2} = \frac{3}{4}(100 - C_{NH_3}) \quad (7.6)$$

Підставляючи вирази для  $C_{N_2}$  і  $C_{H_2}$  у рівняння (7.4), одержимо рівняння для константи рівноваги:

$$K_p = \frac{\frac{100 - C_{\text{NH}_3}}{4} \cdot \left[ \frac{3}{4} (100 - C_{\text{NH}_3}) \right]^3}{C_{\text{NH}_3}^2 \cdot 10^4} P^2 \quad (7.7)$$

або

$$C_{\text{NH}_3}^2 - 200C_{\text{NH}_3} - \frac{308 \cdot \sqrt{K_p}}{P} C_{\text{NH}_3} + 10^4 = 0. \quad (7.8)$$

Концентрації аміаку в рівноважній газовій суміші при об'ємному співвідношенні  $\text{H}_2:\text{N}_2 = 3$ , обчислені за рівнянням (7.8), представлені на рисунку 7.1.

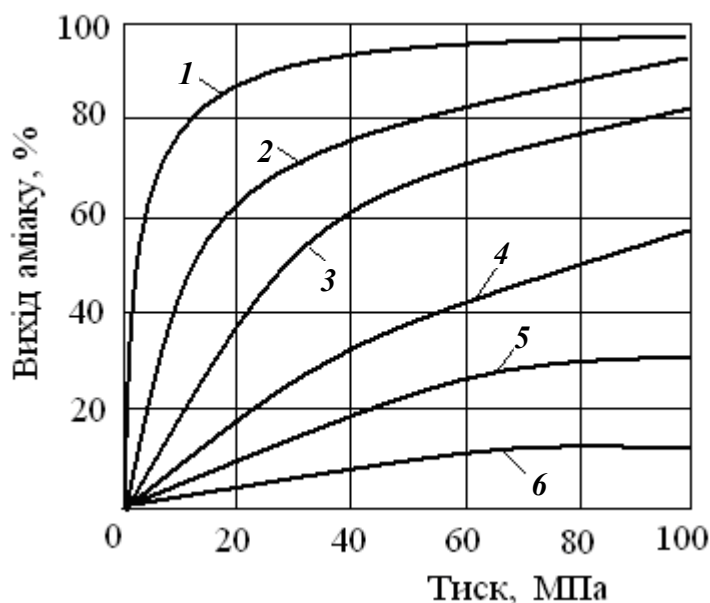


Рисунок 7.1. Залежність рівноважного виходу аміаку при співвідношенні  $\text{H}_2:\text{N}_2=3$  від температури і тиску. Значення  $T$ , °C: 1 — 200; 2 — 300; 3 — 400; 4 — 500; 5 — 600; 6 — 700

Видно, що повне перетворення  $\text{H}_2$  і  $\text{N}_2$  в аміак неможливе. Тому синтез аміаку ведуть у замкнутих (циклічних) установках, у яких аміак, що утворюється в результаті синтезу, кон-

денсують і відокремлюють, а газ, що залишився, циркуляційним компресором знову повертають у виробничий цикл і приєднують до свіжого газу. Практично синтез аміаку проводиться під тиском 10—90 МПа і при температурі 400—500 °С.

З ростом тиску швидкість реакції, що спостерігається, збільшується. Як відомо, утворення аміаку з азоту і водню — реакція екзотермічна ( $\Delta H_{500}^{\circ\text{C}} = -55,4$  кДж/моль), супроводжується значним зменшенням об'єму при постійному тиску. Тим самим підтверджується висновок, що виходу аміаку сприяють високий тиск і низькі температури.

Продуктивність реактору залежить від тиску, температури, об'ємної і лінійної швидкостей газового потоку, складу газової фази за основними компонентами (азотом, воднем, аміаком) і за домішками інертних газів (аргоном, метаном, гелієм). Присутність інертних домішок у суміші рівнозначна зниженню загального тиску, зі збільшенням їхнього вмісту швидкість реакції зменшується.

Температура впливає на константи швидкостей прямої і зворотної реакції  $k_1$  і  $k_2$ . Цю залежність виражає закон Арреніуса:

$$k_1 = k_{1.0} \exp[-E_1 / RT], \quad (7.9)$$

$$k_2 = k_{2.0} \exp[-E_2 / RT], \quad (7.10)$$

де  $E_1$  і  $E_2$  — енергія активації прямої і зворотної реакції;  $R$  — універсальна газова стала;  $k_{1.0}$  і  $k_{2.0}$  — передекспоненційні множники.

З закону Арреніуса можна побачити, що з ростом температури константи швидкості зростають.

### 7.2.2. Механізм і кінетика синтезу аміаку

Синтез аміаку з газоподібних азоту і водню протікає з помітною швидкістю тільки за участі твердих каталізаторів. Механізм реакції синтезу аміаку можна представити в такий спосіб. Адсорбовані молекули азоту реагують з атомами заліза, утворюючи нітриди FeN. Молекули водню, взаємодіючи на поверхні каталізатору з нітридами заліза, утворюють ряд проміжних комплексних сполук  $Fe_xNH$ ,  $Fe_xNH_2$  аж до  $Fe_xNH_3$ . Комплекс  $Fe_xNH_3$ , є нейтральним, і його розкладання призводить до утворення аміаку  $NH_3$ , молекули якого десорбуються з поверхні каталізатору в газовий об'єм. Широко відома теорія електронного механізму каталізу, що протікає за окислювально-відновним типом. Відповідно до цієї теорії, у процесі синтезу аміаку водень передає електрони металу каталізатору і напівпровідникам, що містяться в ньому (деякі промотуючі оксиди). Азот у даному випадку є акцептором електронів і, сприймаючи їх від каталізатору, здобуває підвищену активність. На технічному залізному каталізаторі, активованому  $Al_2O_3$  і  $K_2O$ , швидкість синтезу аміаку визначається рівнянням

$$\frac{dp_{NH_3}}{d\tau} = k_1 \frac{p_{N_2} p_{H_2}^{1,5}}{p_{NH_3}}, \quad (7.11)$$

де  $p_{H_2}$ ,  $p_{N_2}$ ,  $p_{NH_3}$  — парціальні тиски компонентів і продукту реакції;  $k_1$  — константа швидкості прямої реакції.

З рівняння випливає, що максимальна швидкість реакції синтезу аміаку в початковій стадії процесу відповідає співвідношенню парціальних тисків реагентів  $p_{H_2} : p_{N_2} = 1,5$ , а не стехіометричному складу газу. Це означає, що швидкість сумарного процесу каталізу визначається стадією зв'язування азоту з залізом, або активованої адсорбції азоту.

Залежність константи швидкості реакції синтезу аміаку від температури  $T$  (при 29,43 МПа) наведена нижче:

$T, ^\circ\text{C}$	430	450	480	500	530
$k_1 \cdot 10^{-4}$	0,35	0,94	2,27	5,34	11,8

Удавана енергія активації для даного каталізатору складає 58,61 кДж/моль. Вміст аміаку в газовій суміші, що утворюється при синтезі аміаку в промислових умовах, може бути обчислений за наближеним рівнянням

$$\frac{k_1}{w_1 P^{0,5}} = -0,5(1+x)(1-x)^4 \ln \left[ 1 - \frac{x^2(1-x_m)^4}{x_m^2(1-x)^4} \right], \quad (7.12)$$

де  $k_1$  — константа швидкості реакції;  $w_1$  — об'ємна швидкість на виході із шару каталізатору, год<sup>-1</sup>;  $P$  — тиск, МПа;  $x$  — вміст аміаку в газовій суміші на виході із шару каталізатору, мол. частки;  $x_m$  — вміст аміаку в рівноважній газовій суміші, мол. частки.

Визначимо за цією формулою вміст аміаку у газі на виході з колони синтезу при  $P = 29,43$  МПа,  $w_1 = 30\,000$  год<sup>-1</sup>,  $k_1 = 5,34 \cdot 10^4$ ,  $x_m = 0,264$ :

$$\frac{5,34 \cdot 10^4}{30000 \cdot 300^{0,5}} = -0,5(1+x)(1-x)^4 \ln \left[ 1 - \frac{x^2(1-0,264)^4}{0,264^2(1-x)^4} \right], \quad (7.13)$$

Ведучи розрахунок методом послідовного наближення, знаходимо  $x = 0,182$ .

На рисунку 7.2 наведена залежність кількості аміаку, що утворився, від часу контактування при тиску 29,43 МПа. Видно, що зі збільшенням часу контактування вихід аміаку спочатку інтенсивно зростає, а після 6 с контакту зростання стає меншим.



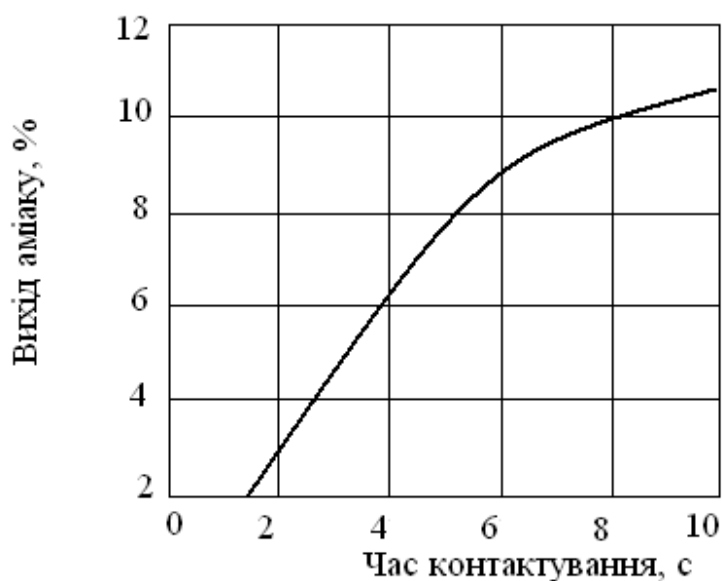


Рисунок 7.2. Залежність кількості аміаку, що утворюється, від часу контактування

Дані про зміну вмісту аміаку в залежності від тиску, температури й об'ємної швидкості на катализаторі типу СА-1 наведені в таблиці 7.4.

Таблиця 7.4. Вміст аміаку в газі на виході з катализаторної коробки (катализатор СА-1; розмір зерен 2—3 мм; початковий вміст  $\text{NH}_3$  у суміші дорівнює 0)

Тиск, МПа	Об'ємна швидкість, год <sup>-1</sup>	Вміст $\text{NH}_3$ , %, при температурі, °С						
		400	430	450	480	500	530	550
29,40	15000	21,3	23,8	24,6	23,6	22,1	19,3	16,2
	30000	16,8	19,3	20,7	20,8	19,7	17,5	15,3
	60000	12,7	15,0	16,7	17,3	17,1	15,7	13,9
	120000	9,1	11,2	12,7	13,7	13,9	13,2	12,1
44,15	15000	22,8	30,8	32,1	31,9	30,4	27,2	22,1
	30000	21,6	25,5	27,7	28,1	27,2	24,7	21,0
	60000	16,5	20,0	22,0	22,5	22,1	20,9	19,5
	120000	11,9	15,0	17,1	17,9	18,1	17,5	16,1

Продовження таблиці 7.4

Тиск, МПа	Об'ємна швидкість, год <sup>-1</sup>	Вміст NH <sub>3</sub> , %, при температурі, °С						
		400	430	450	480	500	530	550
58,98	15000	29,6	34,8	37,5	37,6	35,7	32,6	28,6
	30000	23,0	28,1	31,4	32,8	32,4	29,9	26,6
	60000	17,1	22,2	25,5	27,0	27,3	26,5	23,9
	120000	12,3	17,4	19,9	21,1	21,5	21,1	20,1

З підвищенням тиску з'являється можливість працювати при більших об'ємних швидкостях і отже, з більшою продуктивністю.

Температура, необхідна для проведення синтезу аміаку, досягається попереднім підігріванням азотоводневої суміші і за рахунок виділення реакційної теплоти.

Значення теплового ефекту реакції при різних тисках і температурі 500 °С наведені в таблиці 7.5.

**Таблиця 7.5. Значення теплового ефекту утворення аміаку при різних тисках і температурі 500 °С**

Тиск, МПа	0,10	9,81	29,40	58,98	98,10
Тепловий ефект $Q$ , кДж/моль	49,82	52,04	55,77	60,97	68,66

Розрахунки показують, що при утворенні 1 % аміаку температура газу підвищується приблизно на 16 °С внаслідок виділення теплоти реакції. Наприклад, при утворенні 12 % NH<sub>3</sub> підвищення температури складе  $16 \cdot 12 = 192$  °С.

Питома продуктивність колони синтезу (у кілограмах NH<sub>3</sub> за годину на 1 м<sup>3</sup> каталізатору) визначається за формулою

$$g = 0,771w \cdot \alpha_1 \sigma, \quad (7.14)$$

де  $w$  — об'ємна швидкість у розрахунку на газ, що надходить у колону,  $\text{год}^{-1}$ ;  $\alpha_1$  — частка аміаку, що утворюється в колоні синтезу:

$$\alpha_1 = \frac{A_1 - A_2}{100 + A_2}, \quad (7.15)$$

де  $A_1$  — вміст аміаку в газі на виході з колони синтезу, %;  $A_2$  — вміст аміаку на вході в колону синтезу, %;  $\sigma$  — зменшення об'єму газової суміші в результаті протікання реакції синтезу аміаку в колоні:

$$\sigma = \frac{100 + A_2}{100 + A_1}. \quad (7.16)$$

Залежність продуктивності каталізатору від об'ємної швидкості і тиску показано на рисунку 7.3. Видно, що продуктивність каталізатору зростає при підвищенні тиску і зменшенні об'ємної швидкості подачі сировини.

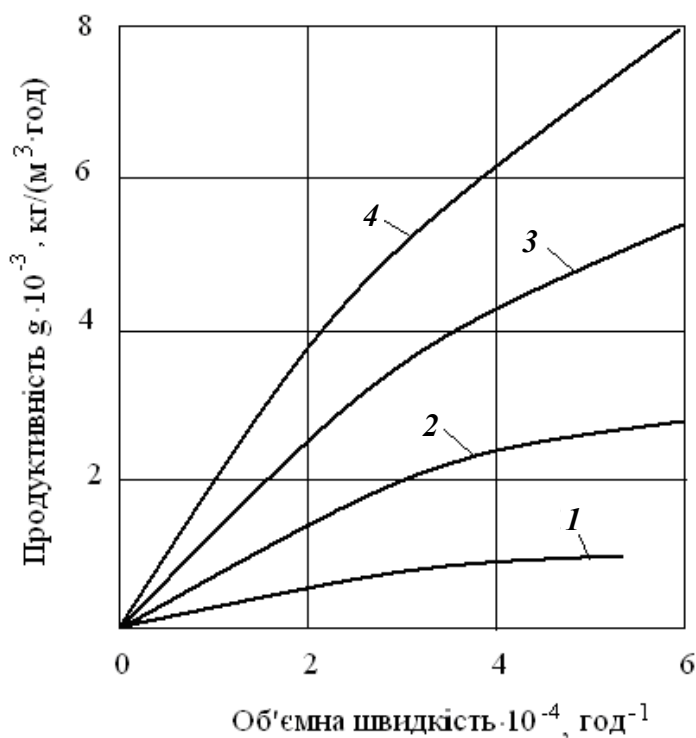


Рисунок 7.3. Залежність продуктивності каталізатору від об'ємної швидкості і тиску  $P$ . Значення  $P$ , МПа: 1 — 10; 2 — 30; 3 — 60; 4 — 100

Підвищення питомої продуктивності каталізатору (одиниці його об'єму) зі збільшенням об'ємної швидкості пояснюється тим, що вміст аміаку в газовій суміші на виході з колони зменшується при цьому в значно меншій мірі, чим зростає об'ємна швидкість. Кожному значенню тиску відповідає визначена оптимальна об'ємна швидкість газу, перевищення якої призводить до збільшення експлуатаційних витрат у виробництві аміаку. У промисловості синтез аміаку під тиском 29,43 МПа ведуть при об'ємних швидкостях 15000—30000 год<sup>-1</sup>, під тиском 44,12—49,03 МПа при об'ємних швидкостях 50000—60000 год<sup>-1</sup>. При виборі об'ємної швидкості враховують не тільки необхідність повного використання каталізатору, але і вплив зміни цієї швидкості на продуктивність інших апаратів агрегату синтезу аміаку, а також на витрату енергії для транспортування газу, нагрівання й охолодження газових сумішей.

Зі збільшенням об'ємної швидкості зростає об'єм газу, що проходить через апаратуру, і підвищується витрата енергії і води. Наприклад, для одержання 1 т аміаку при різній об'ємній швидкості  $w$  через апарати необхідно пропустити наступні кількості газу  $g$ :

$w$ , год <sup>-1</sup>	10000	20000	40000;
$g$ , м <sup>3</sup>	5800	7000	9800

Витрата енергії на циркуляцію азотоводневої суміші через апаратуру агрегату синтезу  $\text{NH}_3$  пропорційна об'ємній швидкості, отже, вона зростає зі збільшенням об'ємної швидкості газу. Витрата енергії на стискання свіжої азотоводневої суміші незначно зростає з підвищенням тиску. Загальна витрата енергії на стискання компресором свіжої азотоводневої суміші ( $\sim 3000$  м<sup>3</sup> на 1 т аміаку) і на стиснення циркуляційної суміші циркуляційним компресором до тиску, при якому проводиться синтез аміаку, складає:

Тиск, МПа	9,8	19,61	98,06
Витрата енергії, кВт·год	607	704	976

Загальний тиск газової суміші ще не характеризує ефективного тиску процесу синтезу, тобто фактичного тиску азотоводневої суміші. Значення ефективного тиску залежить від вмісту інертних домішок у газі:

$$P_{\text{эф}} = P(1 - i), \quad (7.17)$$

де  $P$  — загальний тиск синтезу, МПа;  $i$  — вміст інертних домішок у газі, об'ємні частки.

На рисунку 7.4 наведена залежність концентрації аміаку в газі на виході з колони від кількості метану й аргону в газовій суміші. За розрахунковими даними, зі збільшенням концентрації інертних домішок у циркуляційному газі до 10 % продуктивність  $1 \text{ м}^3$  каталізатору при 30 МПа знижується в 1,43 рази, а при 50 МПа — у 1,3 рази.

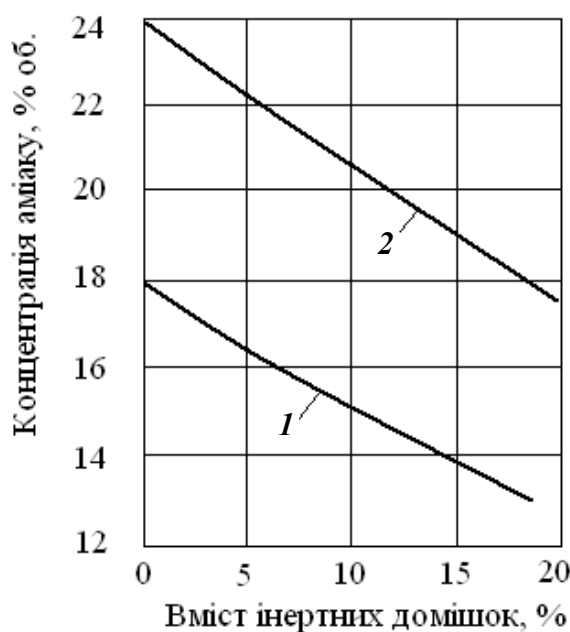


Рисунок 7.4. Залежність концентрації аміаку в газі від вмісту в ньому інертних домішок при  $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ : 1 —  $P = 30 \text{ МПа}$ ,  $w = 30\,000 \text{ год}^{-1}$ ; 2 —  $P = 50 \text{ МПа}$ ,  $w = 50\,000 \text{ год}^{-1}$

Інертні домішки частково розчиняються в аміаку, що конденсується. Однак зниження їхньої концентрації в газі внаслідок розчинності недостатньо для того, щоб інертні гази не накопичувалися в циркулюючій азотоводневій суміші. Тому частину циркуляційного газу необхідно видаляти з циклу шляхом продувки (продувні гази).

При сталому процесі кількість інертних домішок, що видаляються з циклу, дорівнює їхній кількості, що надходить у цикл зі свіжим газом. Об'єм азотоводневої суміші, що повинна бути виведена з циклу на 1 т одержуваного аміаку, з урахуванням розчинності інертних газів у зрідженому аміаку визначається за рівнянням:

$$V_{\text{пр}} = V_{\text{св}} \frac{i_{\text{св}} - i_{\text{р}}}{i_{\text{ц}}}, \quad (7.18)$$

де  $V_{\text{пр}}$  — об'єм продувних газів,  $\text{м}^3/\text{т NH}_3$ ;  $i_{\text{св}}$  — концентрація інертних домішок у свіжій азотоводневій суміші, частки одиниці;  $V_{\text{св}}$  — об'єм свіжої азотоводневої суміші, необхідної для виробництва 1 т аміаку,  $\text{м}^3/\text{т}$ ;  $i_{\text{р}}$  — об'єм інертних газів, розчинених в аміаку,  $\text{м}^3/\text{т}$ ;  $i_{\text{ц}}$  — концентрація інертних домішок у циркуляційному газі, частки одиниці.

Дані про розчинність водню, азоту, аргону і метану в зрідженому аміаку представлені на рисунку 7.5, з якого видно, що розчинність аргону в зрідженому аміаку приблизно в 2 рази, а метану — у 3,5 рази більше розчинності водню.

З урахуванням кількості продувних газів і газів, що розчиняються в зрідженому аміаку, витрата свіжої азотоводневої суміші на вироблення 1 т аміаку досягає 2800—2900  $\text{м}^3$  (теоретично необхідна кількість суміші складає 2633  $\text{м}^3$ ).

### 7.3. КАТАЛІЗАТОРИ СИНТЕЗУ АМІАКУ

До промислових каталізаторів синтезу аміаку пред'являються високі вимоги. Каталізатор повинен бути активним протягом тривалого часу, стійким до дії каталізаторних отрут — домішок, що надходять в колону синтезу аміаку з азотоводновою сумішшю. Тому в процесі синтезу необхідно використовувати азотоводневу суміш високої чистоти.

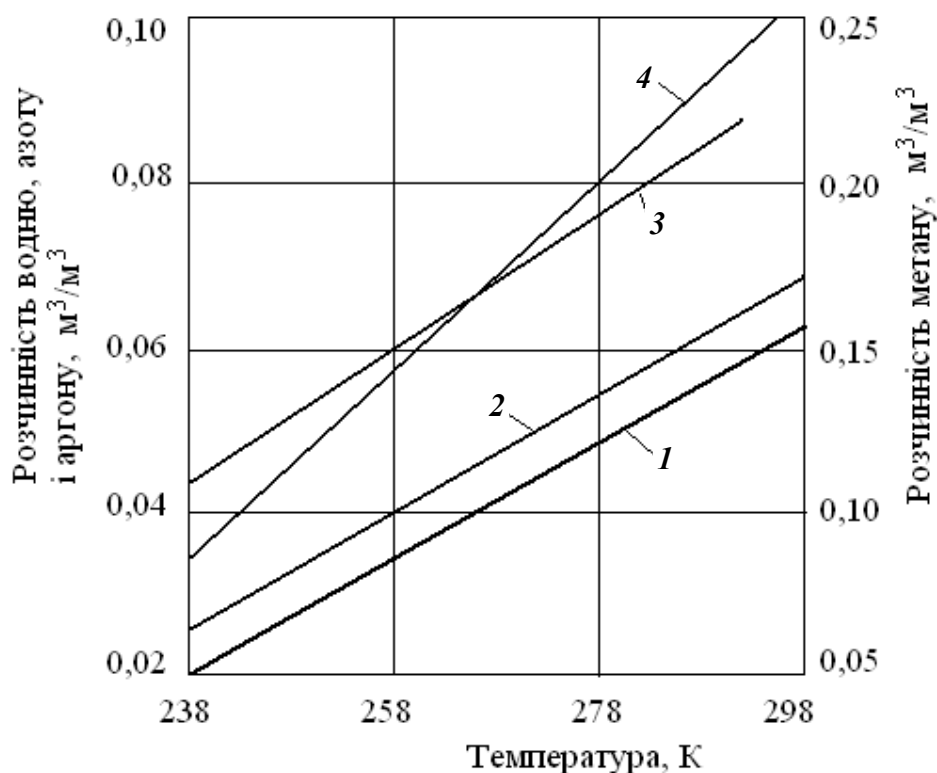


Рисунок 7.5. Розчинність газів у зрідженому аміаку: 1 — H<sub>2</sub>; 2 — N<sub>2</sub>; 3 — CH<sub>4</sub>, 4 — Ar

Каталізатори синтезу аміаку базуються на застосуванні металевого заліза, промотованого лужними металами, оксидами алюмінію й магнію. Чисте залізо швидко втрачає свою активність, якщо в каталізаторі немає оксидів-промоторів. Актив-

вність заліза зменшується при додаванні нікелю, а сплав марганцю з залізом виявляє максимальну активність при вмісті 30—40 % марганцю.

Звичайний промотований залізний каталізатор додатково активується добавкою кобальту. Такий каталізатор отримують випалюванням у кисні залізокобальтових сплавів з наступним уведенням промоторів. Каталізатори, отримані з залізних сплавів із вмістом кобальту 10—17 %, при температурах  $>475$  °С активніші промислового залізного каталізатору. Активність залізного каталізатору підвищується при додаванні калію. Роль каталізатору в синтезі аміаку полягає в утворенні на каталітичній поверхні нітридної сполуки, яка потім перетворюється в аміак. Зв'язок азоту з металом досить слабкий, проте, він дає можливість адсорбуватися молекулам аміаку. Зв'язок азоту з металом занадто сильний для таких елементів як літій, кальцій і алюміній, що утворюють з азотом нітриди. У першій серії перехідних металів оптимум між утворенням поверхневого нітриду і десорбцією аміаку з поверхні, отриманий для заліза, що не утворює нітриду безпосередньо з азоту, крім випадку дуже високих тисків, але легко утворює їх у реакції з аміаком. Хемосорбція азоту на поверхні заліза вважається стадією, що лімітує швидкість усього процесу синтезу.

Плавлені залізні каталізатори, промотовані  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ , мають високу активність і стійкість при експлуатації.

Дуже високою активністю володіє пористе залізо, отримане відновленням магнітного оксиду заліза  $Fe_3O_4$  при температурі 300—400 °С. При цьому утворюється залізо кристалічної (кубічної) структури, властивої  $Fe_3O_4$ , яка не містить атомів кисню. У таких кристалах знаходяться енергетично невривноважені атоми заліза, які зумовлюють каталітичну активність заліза. При температурах синтезу аміаку відбувається зростання



кристалів заліза, унаслідок чого зменшується кількість неврівноважених атомів і поверхня каталізатору, що призводить до зниження його активності. Щоб при тривалій роботі каталізатору перешкодити переходу його активних центрів у неактивний стан, до складу каталізатору вводять активатори (промотори), наприклад оксид алюмінію, який обволікає кристали заліза, що утворилися, тонкою оксидною плівкою, яка затрудняє взаємодію між атомами заліза і тому сповільнює зростання кристалів. За відсутності в каталізаторі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  кристали заліза в процесі синтезу аміаку збільшуються до розмірів 60 нм і питома поверхня їх скорочується до  $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ . При наявності ж оксиду алюмінію припиняється зростання кристалів по окремих гранях, розміри кристалів зберігаються такими ж, які утворилися при відновленні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , тобто 40 нм і менше. Таким чином,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  перешкоджає спіканню кристалів заліза один з одним, унаслідок чого їхня питома поверхня зберігається на рівні  $15 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Оксид алюмінію має таку ж кристалічну структуру, як і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , але оскільки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не відновлюється до металу, він не приймає участі в зростанні кристалів. Оптимальна кількість  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у сплаві з  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  складає 2—4 %. Подальше збільшення вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у сплаві недоцільно, оскільки оксид алюмінію не бере участь у взаємодії  $\text{H}_2$  і  $\text{N}_2$  (як залізо), але може затримувати на поверхні каталізатору аміак. Тому крім  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у залізний каталізатор вводять оксид калію  $\text{K}_2\text{O}$ .  $\text{K}_2\text{O}$  сприяє видаленню з поверхні каталізатору аміаку, що утворився, у газовий об'єм.

Якість і умови застосування вітчизняних і закордонних каталізаторів синтезу аміаку надано в таблиці 7.6.

Таблиця 7.6. Якість і умови застосування вітчизняних і закордонних каталізаторів синтезу аміаку

Показники	Каталізатор				
	Вітчизняний		Закордонний		
	СА-1	СА-2	КМ	A 110-1	S 6-10
Найменування відновленої форми	СА-1В	СА-2В	КМР	A 101-1Н	S 6-10 ред
Промотори	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO, SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, MgO, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO, SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO, MgO
Форма	Гранули, зерна	Зерна	Гранули	Гранули	Зерна
Розміри, мм	1 -10	3-15	1,5 -23	1,5-9,4	1,5 -20
Насипна щільність, кг/дм <sup>3</sup>	2,0-3,0	2,0-3,0	2,75	2,8-3,0	2,5-2,9
Умови експлуатації:					
Температура, °С	360-500	475-600	360-550	330-530	350-
Тиск, МПа,	до 60	до 60		20-50	520
Об'ємна швидкість, год. <sup>-1</sup>	20 000- 40 000	20 000- 40 000			- 7 000- 40 000
Термін експлуатації, рік.	3-4	-	Більше 10	10-12	10-15
Виготовлювач	Україна	-	Н.Торсоє	Ammonia Casale	BASF

Співвідношення Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : K<sub>2</sub>O повинно складати 2 у двічі промотованих каталізаторах. У складніших каталізаторах співвідношення Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:(CaO+K<sub>2</sub>O) повинне бути рівним 1.

Введення 0,3 % SiO<sub>2</sub> до складу каталізатору знижує його активність. При одночасному додаванні SiO<sub>2</sub> і CaO або MgO активність каталізатору зростає.

Тричі промотовані каталізатори трохи активніші і зберігають високу активність протягом тривалого часу. Чотирирази промотовані каталізатори стійкіші порівняно з тричі промотованими.

Каталізатор СА-1В не вимагає тривалого відновлення в колонах синтезу, у результаті чого при його перевантаженнях тривалість непродуктивної роботи агрегату скорочується в порівнянні з каталізатором СА-1 на 5—8 днів.

Застосування попередньо відновленого каталізатору практично виключає можливість його дезактивації при пуску колони після перевантаження. Дроблений відновлений каталізатор має термін служби 3—5 років.

Склад каталізатору СА-1 наведено в таблиці 7.7.

Таблиця 7.7. Склад каталізатору СА-1

Компоненти	Доля, % мас.	Компоненти	Доля, % мас.
FeO	29-36	SO <sub>3</sub>	0,015
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3-4	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02
CaO	2-3	CuO	0,1
MgO	до 0,7	NiO	0,05
SiO <sub>2</sub>	до 0,7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Решта

Транспортують каталізатор у металевих барабанах місткістю 20—50 дм<sup>3</sup> або металевих флягах.

Каталізатор СА-2 особливо ефективний у гарячій зоні колон синтезу аміаку при постійному завантаженні каталізаторів різного хімічного складу. Термін служби — 4 роки. Технічна характеристика:

Основний компонент — магнетит, промотований Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Насипна щільність кг/дм<sup>3</sup>

Окисленого . . . . .	2,7—3
Відновленого . . . . .	1,9—2,4
Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г . . . . .	10—15
Пористість, % . . . . .	30
Механічна міцність на стирання, %, не менш . . . . .	90

Вміст аміаку на виході з колони синтезу при тиску 30 МПа, об'ємній швидкості 30 000 год<sup>-1</sup> складає, % об.: при 400 °С — 15,5; 450 °С — 20,5; 480 °С — 20,0; 500 °С — 19,5; 550 °С — 15,0. Термостабільність каталізатору — температура перегріву протягом 24 год, при якій активність залишається незмінною, 602 °С.

Вітчизняні і закордонні каталізатори близькі за каталітичною активністю.

#### 7.4. ВІДНОВЛЕННЯ КАТАЛІЗАТОРУ

Каталізаторну масу завантажують у колони синтезу і відновлюють азотоводневою сумішшю. Для відновлення каталізатору потрібно 5—7 діб. Також проводять відновлення каталізатору синтезу безпосередньо в цехах приготування каталізаторів. Такий процес проводиться під тиском 1,0—1,5 МПа при об'ємній швидкості 2000—3000 год<sup>-1</sup>. При цьому протягом 12 год тримається температура 380 °С, наступні 12 год — 400 °С, потім 24 год — 430 °С, далі 12 год — 450 °С і, нарешті, 24 год — 500 °С. Після цього каталізатор при 200 °С пасивують в струмі азоту. Для остаточного усунення пірофорності його піддають поверхневому окислюванню газом, що містить 0,2 % кисню.

Оксид заліза можна відновити до металу воднем або синтез-газом при температурі вище 350 °С. Відновлений каталізатор складається з кристалітів  $\alpha$ -заліза. Якщо промотори тонко дисперговані в об'ємі каталізатору, то в ході відновлення зовнішній об'єм часток каталізатору не змінюється. Таким чином, видалення кисню в реакції відновлення створює високопористу структуру, яку у значній мірі визначає структура оксидного каталізатору. Частки відновленого каталізатору мають густину від 2,7 до 3,7 г/см<sup>3</sup>. Оскільки густина чистого заліза складає 7,86 г/см<sup>3</sup>, більш 50 % об'єму частки каталізатору займають пори.

Площа питомої поверхні каталізатору зростає приблизно в 20 разів при додаванні Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, за присутності K<sub>2</sub>O вона не збільшується. Площа питомої поверхні досягає граничного значення при вмісті Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~2,5 % і далі вже не змінюється. При вмісті Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 2,5 % його надлишок знаходиться поза кристалом заліза.

При відновленні плавленого промотованого залізного каталізатору відбуваються зміни в його фізичної структурі. Загальна площа поверхні росте лінійно зі збільшенням ступеня відновлення до 90 % і досягає максимальної величини для каталізатору, відновленого на 99 %. Зростання загальної площі поверхні супроводжується лінійним збільшенням об'єму пор. Так середній діаметр пор, розрахований як  $d = 4$  (об'єм пор)/(площа поверхні), практично не залежить від ступеня відновлення каталізатору (при 20—90 % відновлення) і складає ~34 нм; він зростає до 37,1 нм у міру наближення ступеня відновлення до 100 %. Такий же діаметр пор має і двічі промотоване залізо. Подібна залежність площі поверхні від ступеня відновлення (максимальна площа поверхні досягається при 96 % відновлен-

ня) отримана і для залізного каталізатору, що містить  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  і  $\text{K}_2\text{O}$ .

Для каталізаторів  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  зі збільшенням вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$  спостерігається збільшення площі поверхні, однак, частка, що приходить на вільну площу поверхні заліза, при цьому зменшується. Тоді загальна площа поверхні заліза повинна мати максимальне значення, а вихід  $\text{NH}_3$  корелювати зі зміною площі вільної поверхні заліза. Звідси був зроблений висновок, що каталітична активність каталізаторів  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  залежить винятково від вільної поверхні заліза і прибавка  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 3\%$  уже не ефективна.

Активність каталізатору  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  помітно зростає при додаванні  $\text{K}_2\text{O}$ , досягає максимального значення, яке залежить від температури. У той же час при додаванні  $\text{K}_2\text{O}$  зменшується як загальна площа поверхні, так і частка в ній вільного заліза. Середній діаметр пор збільшується з 24,8 нм для  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  без  $\text{K}_2\text{O}$ , до 48,4 нм для каталізатору, збагаченого  $\text{K}_2\text{O}$ .

Звичайні залізнi каталізатори промотовані  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{K}_2\text{O}$ . Промислові каталізатори часто містять  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  і  $\text{SiO}_2$ . Роль як  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так і  $\text{MgO}$  складається в збільшенні поверхні заліза шляхом інгібування як росту кристалів заліза, так і укрупнення часток каталізатору. Для досягнення такого структурного ефекту необхідно при приготуванні каталізатору ретельно змішувати  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з магнетитом. Каталітична активність у ряді каталізаторів  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  пропорційна площі вільної поверхні заліза, хоча для каталізаторів, що містять  $\text{K}_2\text{O}$ , ця закономірність не завжди виконується. Питома активність, віднесена до площі поверхні заліза, не завжди постійна; цей ефект викликають промотори.

Більшість робіт з пасивації каталізаторів синтезу аміаку пов'язана з пошуком технічних рішень, що забезпечують проведення процесу окиснювання пірофорного заліза в стислий те-

рмін і одночасно в м'яких умовах. Останнє обумовлено необхідністю повторного застосування відпрацьованого каталізатору після його переплавляння у виробництві свіжого, а при аварійних ситуаціях — необхідністю його подальшого використання після відновлення. В обох випадках основна вимога при пасивації пред'являється до величини ступеня окиснювання активного компоненту ( $\alpha$ -Fe), а також до фазового складу і структури пасиваційного шару.

Особливістю процесу пасивації каталізатору азотоводневою сумішшю при існуючій технології є висока швидкість окиснювання заліза на початку пасивації, що супроводжується значним тепловим ефектом, який призводить до різких змін температури як в окремих зонах каталізаторного шару, так і по всьому шару в цілому. Процес стає практично некерованим, а зняття перегріву вимагає значних витрат холодоагенту, як правило, чистого азоту. З підйомом температури швидкість термічної реакції окиснювання і зростання товщини оксидного шару збільшуються.

Поряд з чисто технічними труднощами регулювання температури в реакційній зоні варто враховувати особливості формування оксидного шару в залежності від температурного процесу і природи окислювача. Стабільному стану пірофорного компоненту при кожній значенні температури відповідають визначена глибина окиснювання, фазовий склад і структура оксидного шару.

Пошук ефективних способів пасивації каталізаторів синтезу аміаку здійснюється в наступних напрямках: заміна кисню іншими газоподібними окиснювачами ( $\text{CO}_2$ , CO, водяною паром) на початкових стадіях пасивації з метою зниження екзотермічного ефекту окиснювання активного компоненту; поєднання стадій охолодження і пасивації для скорочення тривало-

сті стабілізації пірофорного активного компоненту; зниження температури аж до негативних значень з метою зменшення ступеня окиснювання заліза і ін.

Важче реалізованими представляються умови, що забезпечують протікання процесу в стислий термін і одночасно в заданому температурному інтервалі. При цьому вивантажений каталізатор у контакті з повітрям може виявляти вторинну пірофорність, що значно ускладнює його зберігання.

Заливання колони синтезу водою перед вивантаженням каталізатору є менш контрольованим і більш небезпечним в порівнянні зі способом пасивації з застосуванням АВС як з погляду формування оксидного шару, так і внаслідок виділення значної кількості водню.

При використанні запасиваного каталізатору синтезу аміаку як сировини для одержання свіжого каталізатору вміст металевого заліза в ньому повинний складати не менше 65 %. Існуюча технологія пасивації дозволяє забезпечити ступінь окиснювання заліза на рівні 30 %.

Глибина окиснювання активного компоненту може змінюватися при перегрівках каталізатору під час його пасивації за рахунок додаткового окиснювання заліза при контакті з повітрям, унаслідок незавершеності стабілізації пірофорного компоненту в реакційному апараті й у результаті цього — нестійкості захисного пасиваційного шару.

Застосування малих концентрацій кисню або окислювача зі зниженою реактивністю у відношенні заліза ( $\text{CO}_2$ , водяна пара), а також зниження температури пасивації вимагає збільшення часу пасивації.

Відповідно до повітряної і пароповітряної технологій, розробленими і впровадженими в промисловості, пасивацію каталізатору синтезу аміаку проводять протягом 4—5 діб. Па-



роповітряний спосіб, застосований в агрегатах, у загальному випадку включає стадію охолодження каталізатору з частковим окиснюванням шляхом подачі технологічного азоту в циркуляційний газ з переходом на стадію обробки каталізатору спочатку паром, а потім азотом, що містить кисень. Зазначена операція здійснюється зазвичай в кілька прийомів з поступовою заміною циркуляційного газу повітрям.

Відомий спосіб обробки каталізатору синтезу аміаку при 400—530 °С циркулюючою АВС спочатку з невеликим вмістом кисню (до 0,1 %), потім, у міру зниження температури, концентрацію кисню збільшують до 1 % при 60—80 °С з поступовим переходом від суміші до повітря при температурі 30 °С. Недоліком цієї схеми є втрати АВС і вибухонебезпечність процесу.

Відома технологія пасивації каталізатору, яка ґрунтується на використанні циркуляційного ступеню компресора синтез-газу для створення великих швидкостей газового потоку через шар каталізатору. Дана технологія реалізована в різних варіантах: із зупинкою і без зупинки компресора при скиданні тиску, із продувкою колони азотом і охолодженням каталізатору перед пасивацією; з використанням азоту і повітря як високого, так і низького тиску з підключенням компресорів природного газу і повітря; із застосуванням вогневого підігрівника і ін. Підготовка колони синтезу аміаку до пасивації включає охолодження, скидання тиску АВС до 0,2—5,0 МПа і продувку каталізатору чистим азотом до залишкового вмісту водню 5—10 % об. Тривалість цього етапу не перевищує 7 годин.

Тривалість пасивації коливається від 33 до 42 годин, що менше, ніж при застосуванні інших способів пасивації. Вміст заліза у вивантаженому з промислової колони каталізаторі відповідає його кількості, розрахованій через поглинання при пасивації кисню, що вказує на довершеність стабілізації пірофор-

ного  $\alpha$ -Fe у процесі пасивації і стійкість пасиваційного шару при зберіганні каталізатору.

У разі потреби консервації каталізатору при аварійних ситуаціях на агрегатах і продовженні його експлуатації запропонований спосіб пасивації може бути застосований при температурі 100—120 °С. При цьому поверхневі властивості каталізатору можуть бути відновлені до вихідних. Активність запасивованного каталізатору після його відновлення і пуску агрегату синтезу аміаку зменшується незначно.

## 7.5. КАТАЛІТИЧНІ ОТРУТИ

Тимчасове отруєння каталізатору викликається киснем,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ . Активність каталізатору відновлюється при роботі на чистому газі. Можливо, що отруєння пов'язане з окиснюванням високоактивного заліза, що має трохи більшу вільну енергію, чим основна частина заліза і що поверхню каталізатору можна розглядати складеною із заліза, яке має різні значення вільної енергії й активності.

Якщо отруєння продовжується довго (не дні, а тижні), то проявляється деякий постійний ефект і активність каталізатору при роботі на чистому газі відновлюється не цілком. Робота при високій температурі збільшує ефект постійного отруєння.

За присутності сполук кисню швидкості, як окиснювання, так і відновлення заліза є значними. Повторне окиснювання і відновлення заліза, можливо, відбувається як один безперервний процес, під час якого залізо може спікатися. Швидкість спікання зростає зі збільшенням концентрації води, особливо при підвищених температурах. Збільшення кристалів заліза —

незворотний процес, у результаті якого відбувається постійне зменшення поверхні й активності заліза.

При дії парів води на залізні каталізатори синтезу аміаку майже у всіх випадках поряд з явищем зворотного отруєння спостерігається і незворотне зниження активності каталізаторів. Процес незворотного отруєння складний і в залежності від вмісту промоторів, концентрації отрути, часу, температури і тиску, в більшості випадків, супроводжується одночасним зниженням питомої активності і величини поверхні.

Основними промоторами залізного каталізатору є  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ . Дезактивація каталізатору істотно залежить як від природи, так і від вмісту внесеної добавки. Якщо структуроутворюючі промотори  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$  підвищують стійкість контактів до отруєння парами води, то лужні викликають протилежну дію.

Підвищення вмісту лужного промотору прискорює процеси, що призводять до зменшення поверхні. Зниження питомої активності пов'язано, ймовірно, з перерозподілом лужного промотору на поверхні каталізатору.

У процесі отруєння зменшується загальна поверхня, а також лужна і залізні частини поверхні каталізатору. Причому, залізна частина поверхні зменшується в більшій мірі, чим лужна. У свою чергу, від впливу отрути лужна поверхня змінюється в меншій мірі, чим загальна, так що частка лужної поверхні зростає.

Вплив  $CaO$  на незворотне отруєння каталізатору парами води аналогічний до впливу  $K_2O$ , але виявляється в меншій мірі. Введення оксиду кальцію до складу каталізатору дозволяє поряд з підвищенням питомої активності збільшити його механічну міцність. Ймовірно, збільшення механічної міцності каталізаторів при введенні оксиду кальцію пов'язане з утворен-

ням ряду складних феритів, що сприяють «цементуванню» каталізатору.

За наявності  $\text{Al}_2\text{O}_3$  стійкість каталізатору до отруєння парами води зростає зі збільшенням вмісту цього промотору. Стійкість контактів до незворотного отруєння парами води залежить від вмісту і співвідношення лужних і структуроутворюючих добавок.

При впливі отрути на свіжоприготований каталізатор спостерігається різке зниження активності контакту за порівняно нетривалий час. Після часткової дезактивації каталізатору швидкість зниження активності стає значно меншою. Залежність дезактивації від часу носить експонентний характер також, як і від концентрації отрути. Так, вплив парів води при невеликих концентраціях призводить до незворотного зниження активності каталізатору. З ростом вмісту отрути у газовій суміші дезактивація каталізатору підсилюється, але в значно меншій мірі.

Незворотне отруєння каталізаторів під впливом парів води в більшій мірі спостерігається при відносно низьких температурах синтезу (400, 350 °C). Зі збільшенням концентрації і тривалості дії отрути дезактивація каталізатору спостерігається і при вищій температурі синтезу.

На процес дезактивації залізних каталізаторів синтезу аміаку помітний вплив мають температура і тиск, при яких здійснюється процес отруєння. Незворотне отруєння з ростом температури і тиску помітно підсилюється. Посилення дезактивації з підвищенням температури пов'язане, в основному, з рекристалізаційними процесами, що особливо підсилюються при високих температурах. Посилення дезактивації з ростом тиску, ймовірно, пов'язане зі збільшенням рекристалізаційних процесів від збільшення парціального тиску парів води.

Зниження активності залізного каталізатору від дії водяної пари не залежить від об'ємної швидкості газової суміші.

Таким чином, дезактивація каталізатору залежить від хімічного складу контакту і реакційної суміші, а також від умов процесу, але не залежить від об'ємної швидкості газової суміші під час отруєння. З підвищенням температури максимальний вихід аміаку на каталізаторах різної активності має місце при різних співвідношеннях водню до азоту. Причому, чим більше отруєний каталізатор, тим більший потрібен надлишок азоту стосовно стехіометрії.

При дії водяної пари не тільки значно знижується швидкість реакції синтезу аміаку, але і досить істотно змінюється сам каталізатор. Зокрема відбувається значна зміна активної частини його поверхні, яка відрізняється великим надлишком вільної енергії. Кожному складу реакційної суміші відповідає визначений стаціонарний склад каталізатору, що залежить від співвідношення швидкостей впливу на каталізатор окремих компонентів реакційної суміші. При проведенні синтезу аміаку з азотоводневої суміші, що містить пари води, відбуваються спільно синтез аміаку з азоту і водню й окиснювально-відновні процеси за участю  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ . Протікання цих процесів може викликати незворотна зміна активної поверхні каталізатору.

Домішками, які попадають на каталізатор із сировини, є металоїди — сірка, фосфор, хлор, або метали — мідь, нікель, марганець, хром. Найбільшу негативну дію на активність каталізатору мають сірка і фосфор. Так, 0,03 % S знижують активність каталізатору більше ніж на 30 %, при вмісті 0,6 % S він практично цілком втрачає активність.

На відміну від отруєння кисневмісними сполуками отруєння сіркою має необоротний характер у тому розумінні, що сірка захоплена каталізатором (у кількостях, що відповідають

неповному отруєнню), не видаляється згодом у газову фазу при обробці каталізатору чистою азотоводновою сумішшю. Отруєння сіркою зумовлене простим покриттям поверхні сіркою. Ступінь дезактивації каталізатору сіркою залежить від хімічного складу каталізатору. Так  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{K}_2\text{O}$  збільшують стійкість каталізатору до сірки. Сірка практично приходить у вигляді сірководню, причому для повної дезактивації каталізатору досить 0,7 %  $\text{H}_2\text{S}$  від маси каталізатору. Простіші явища при отруєнні каталізатору промотованого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Отруєння в цьому випадку носить незворотний характер. При покритті близько 80% поверхні сіркою синтез  $\text{NH}_3$  на каталізаторі припиняється. Каталізатор, промотований ще і  $\text{K}_2\text{O}$ , менше піддається отруєнню сіркою внаслідок хімічної взаємодії  $\text{K}_2\text{O}$  й  $\text{H}_2\text{S}$ . Цим пояснюється здатність даних каталізаторів після отруєння підвищувати активність при роботі на чистій азотоводневій суміші. Введення в каталізатор  $\text{K}_2\text{O}$  в кілька разів підвищує стійкість каталізатору за рахунок зв'язування сірководню з калієм. Отруйна дія фосфору трохи слабкіша, ніж сірки.

З металів найбільший дезактивууючий вплив має мідь.

Навіть за присутності отрути відбувається деяка повільна рекристалізація поверхні заліза — процес, що протікає швидше при високих температурах. Узагалі, температура 540 °С повинна розглядатися як верхня межа для каталізатору.

При експлуатації каталізаторів синтезу аміаку необхідно звертати увагу на присутність вищих вуглеводнів у синтез-газі. Присутність вищих вуглеводнів у синтез-газі може бути зумовлена тільки одним з моментів, а саме: компресори синтез-газу мають дві маслосистеми: а) систему змащення; б) систему ущільнення оливою від прориву робочого середовища в довкілля.

На рисунку 7.6 представлена залежність активності каталізатору від концентрації отрути ( $\text{H}_2\text{O}$ ) у газі при  $P=30$  МПа й

об'ємній швидкості  $15\ 000\ \text{год}^{-1}$  в інтервалі температур  $400\text{—}500\ \text{°C}$ . Вплив домішок оксиду вуглецю (II) аналогічний дії водяних парів.

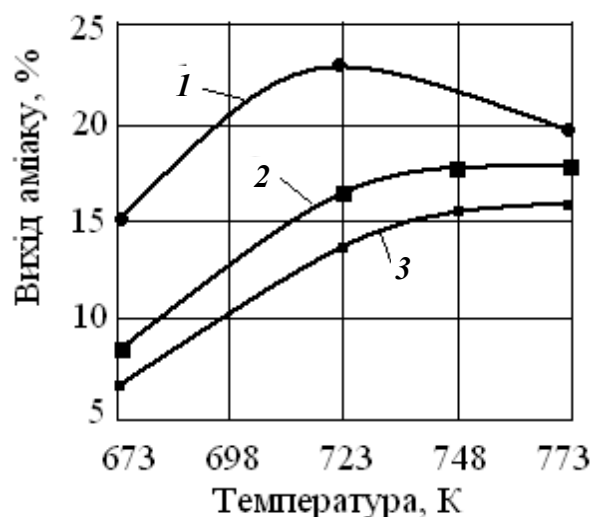


Рисунок 7.6. Вплив водяної пари (отрути) на вихід аміаку: 1 — чистий газ; 2 — газ, що містить 0,01 %  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3 — газ, що містить 0,05 %  $\text{H}_2\text{O}$

Тонке очищення азотоводневої суміші від кисневмісних отрут проводять шляхом промивання газу зрідженим азотом або каталітичним способом — передкаталізом. У колоні передкаталізу  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , що знаходяться в азотоводневій суміші, гідруються на поверхні каталізатору з утворенням  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CH}_4$ .

Після тонкого очищення свіжа азотоводнева суміш містить  $40\ \text{см}^3\ \text{CO}$  на  $1\ \text{м}^3$  газу. Реакції гідрування протікають при підвищеному тиску і  $200\text{—}250\ \text{°C}$  за присутності хромонікелевого каталізатору або при  $400\ \text{°C}$  на відпрацьованому (після синтезу аміаку) залізнму каталізаторі. У ході подальшого охолодження газу більша частина водяних парів, що утворилися в колоні передкаталізу, конденсується у водяному холодильнику.

Метан, що утворився в процесі передкаталізу накопичується в газі, який циркулює в системі синтезу аміаку. Метан не є отрутою для каталізатору синтезу аміаку, однак при наявності його в газі знижується парціальний тиск реагуючих речовин ( $H_2$  і  $N_2$ ) і, отже, зменшується продуктивність системи. Тому каталітичний спосіб очищення застосовується лише для видалення незначних кількостей оксиду вуглецю (II) і кисню, що наявні в азотоводневій суміші. Тонке очищення азотоводневої суміші від оксидів вуглецю, кисню і водяної пари можна вести як автотермічний процес (так званий продукуючий каталіз). При цьому одночасно з гідруванням кисневмісних домішок протікає реакція синтезу аміаку.

Незворотними отрутами є сірка, миш'як, фосфор. Вони, ймовірно, утворюють стійкіші сполуки, чим кисень, тому відновлення каталітичної активності після отруєння відбувається дуже повільно, якщо взагалі відбувається.

## 7.6. ЗАСТОСУВАННЯ НОВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Застосування нових каталізаторів у виробництві аміаку дозволяє поліпшувати його економічні показники. Встановлено, що на долю каталітичних стадій приходиться приблизно від 40 до 60 % економії енергії.

Деякими західними фірмами, зокрема «Kellogg», розроблений каталізатор синтезу аміаку на основі рутенію з вуглецевим носієм. Каталізатор дозволяє вести процес під тиском 6,0—9,5 МПа і температурою близько 350 °С. Подібний же каталізатор розроблений і фірмою «Haldor Topsoe».

Відомий новий каталізатор типу MB-5, у якому вдало поєдналися підвищена активність, термостійкість, міцність і від-



новлюваність. Він відрізняється хімічним складом (введені добавки сполук молібдену і вольфраму), а також методом приготування (деякі промотори вносять при різному ступені окиснення заліза в розплавлену масу з наступним швидким охолодженням). В окисненому стані утворюється метастабільна система, яка складається зі складних оксидів, що забезпечує при їхньому спільному відновленні одержання твердих розчинів заліза з молібденом і вольфрамом.

При вивченні каталітичної системи типу МВ-5 насамперед варто взяти до уваги утворення твердих розчинів заліза з молібденом і вольфрамом. Усі три метали кристалізуються в однаковій структурній формі, але з різними параметрами елементарної чарунки: 0,286 нм для Fe, 0,314 нм для Mo і 0,316 нм для W. При утворенні твердих розчинів відбувається деформація кристалічних ґрат  $\alpha$ -Fe. Наприклад, при розчиненні 6,35 % мас. Mo в  $\alpha$ -Fe параметр останнього зростає до 0,287 нм, що призводить до підвищення активності заліза як каталізатору синтезу аміаку. Рекристалізаційні процеси на поверхні заліза починаються при температурі 270 °С, однак, синтез аміаку в промисловості проводять при 350—530 °С та всебічному стисненні високим тиском газів, що ще в більшій мірі сприяє розвитку рекристалізаційних процесів, а, отже, і зменшенню надлишку вільної енергії залізного каталізатору.

Оскільки температура плавлення молібдену складає 2600 °С, а вольфраму 3400 °С, то при утворенні твердих розчинів кристалічна структура  $\alpha$ -Fe деформується й зміцнюється. Зміцнення металів за рахунок такого легування, що для залізних каталізаторів синтезу аміаку можна назвати кристалічним промотуванням, супроводжується зміною багатьох властивостей. У таких металів з'являється надлишок вільної енергії і підвищується хімічна активність. Крім підвищення активності і

стійкості  $\alpha$ -заліза молібден і вольфрам, самі будучи каталізаторами синтезу аміаку, вносять свій внесок у підвищення активності і стійкості каталізатору типу MB-5.

Однак, при каталітичному синтезі аміаку утворення твердих розчинів  $\alpha$ -заліза з молібденом і вольфрамом проходить з великими зусиллями. Щоб це відбулося, до відновлення необхідно створити умови для утворення спільних сполук оксидів. Феромолібдати і феровольфрамати володіють тетрагональною кристалічною структурою, відмінною від магнетиту, що мають грати зворотної шпінелі. Остання відносно рухлива і може утворювати тверді розчини зі сполуками, які або не існують у вільному стані, або мають іншу кристалічну структуру. З огляду на це був розроблений спосіб формування метастабільних сполук оксидів за допомогою високотемпературної плавки при  $\sim 1800$  °C (ближній порядок) і швидкого охолодження (загартування) розплавленої маси шляхом її виливання на лист із водяним охолодженням. Затверділий плав має великий надлишок вільної енергії і завдяки підвищеній реакційній здатності легко відновлюється до металевого активного стану з утворенням твердих розчинів  $\alpha$ -заліза з молібденом і вольфрамом.

Поєднаному підвищенню активності, термостійкості і відновлюваності гетерофазних каталізаторів синтезу аміаку сприяє ефект дисперсного зміцнення металевих матриць мікровключеннями різних фаз, який у десятки і сотні разів перевищує ефект зміцнення твердими розчинами. Цей ефект підвищує стійкість кристалічних матеріалів до різкого розміцнення. Стійкість зберігається до досить високих температур (аж до  $0,9 T_{пл}$ ). У даному випадку ступінь стійкості (міцності) залежить від кількості зміцнюючих дисперсних часток, а також від їхніх розмірів і відстані між ними, так само як і від розмірів самих зерен матриці і кристалічних блоків усередині зерен.

У залізних каталізаторах синтезу аміаку до таких дисперснозміцнюючих включень відносяться як структурні промотори, що не містять кислотних центрів, типу  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , так і їх важковідновлюванні тугоплавкі складні оксиди, наприклад,  $\text{K}_2\text{O} \cdot 11(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$  і інші включення.

## 7.7. УМОВИ РОБОТИ ПРОМИСЛОВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Каталізатори, що працюють в процесі синтезу аміаку, мають максимальну активність у межах 450—520 °С. При нижчій температурі швидкість реакції сильно знижується.

При температурі, що відповідає максимальній активності каталізатору, висока рівноважна концентрація аміаку досягається при тиску 100 МПа і більше. Однак виготовити устаткування на такий тиск дуже складно, воно відрізняється високою вартістю і великою витратою енергії на стиснення азотоводневої суміші до 100 МПа. Наразі вважається економічним тиск процесу, рівний 30 МПа. При наближенні до рівноваги швидкість реакції різко сповільнюється, тому в промислових умовах вміст аміаку досягає не більш 50 % рівноважного. При цьому перебування газу в каталізаторній зоні вимірюється секундами.

Про навантаження на каталізатор можна судити за об'ємною швидкістю: чим вище об'ємна швидкість, тим менше час перебування газу у каталізаторній зоні і нижче концентрація аміаку, що досягається при постійних тиску і температурі. При постійній об'ємній швидкості концентрація аміаку тим вища, чим більше тиск.

Хоча з підвищенням об'ємної швидкості концентрація аміаку в газі після каталізатору знижується, але зате збільшується кількість газу, що проходить через одиницю об'єму каталізатору, і в цілому зростає продуктивність каталізатору. При зниженні концентрації аміаку в газі ускладнюється виділення його з газу — зростають габарити теплообмінної і сепараційної апаратури, збільшуються витрати води, аміаку, що випаровується, і енергії на циркуляцію газу. При тиску 30 МПа найекономічнішою є об'ємна швидкість 25000—30000 год<sup>-1</sup>.

## 7.8. ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ СИНТЕЗУ АМІАКУ

Для виробництва синтетичного аміаку в промисловості використовують установки потужністю 1360 та 600 т/добу з використанням сіркоочистки природного газу, двоступінчатої каталітичної конверсії вуглеводнів, двоступінчатої конверсії оксиду вуглецю (II), очистки конвертованого газу від діоксиду вуглецю моноетаноламіновим розчином або гарячим розчином поташу, видаленням залишкових оксидів вуглецю каталітичним гідруванням, компресією АВС і синтезом аміаку.

Описані в технічній літературі [7] установки потужністю 150 та 300 т/добу з використанням парокисневоповітряної конверсії природного газу при низькому тиску та парокисневої конверсії природного газу під тиском 2 МПа в Україні не будувались.

Найбільше розповсюджена в промисловості технологічна схема виробництва аміаку, в якій процес здійснюється без використання кисню, що надто дорого коштує. Сучасне аміачне виробництво розглядається як енерготехнологічний комплекс. В технологічних схемах для отримання 1 т аміаку необхідно

витрачати 35,6—37,7 млн. кДж енергії, тепловий ККД установки складає 50 %. Ам'ячні установки продуктивністю 1360 т/добу використовують теплові відходи, еквівалентні паровим установкам потужністю 300—400 т/год, і мають в своєму складі декілька парових турбін потужністю від 5 до 40 МВт. Технологічна схема таких агрегатів характеризується глибокою рекуперацією теплоти екзотермічних стадій процесу. Низькопотенційна теплота конвертованої парогазової суміші, відпареного газу розгонки конденсату використовується для підтримки відносно низьких температур на різних рівнях, а також для підігріву живильної води парових котлів.

Високопотенційна теплота технологічного газу, димових газів трубчастої печі використовується для отримання пари ( $P = 10,2$  МПа,  $T = 472$  °С), необхідної для парової турбіни турбокомпресору, стискаючого азотоводневу суміш до 32 МПа. Пара з тиском 4,2 МПа і температурою 371 °С, яка відбирається з протитискової турбіни турбокомпресору азотоводневої суміші, використовується для технологічних цілей, для парових турбін, компресорів природного газу й повітря, для димососів та ряду відцентрових насосів.

Отримання пари тиском 10,2 МПа, необхідної для турбіни азотоводневого компресора в кількості 340 т/год, здійснюється за рахунок теплоти парогазової суміші в котлах-утилізаторах після шахтного конвертора метану і після конвертора середньо-температурної конверсії оксиду вуглецю (II), а також в допоміжній трубчастій печі. Усі котли з природною циркуляцією мають загальний парозбірник. Живильна вода надходить в парозбірник з  $T = 300$  °С. Для перегріву пари, яка відбирається з парозбірника, використовується теплота димових газів трубчастої печі. Крім котлів високого тиску до складу агрегату входить пусковий котел, який виробляє пару з тиском

4,2 МПа та температурою 372 °С. Пара пускового котла використовується в пусковий період в парових турбінах насосів живильної води та димососів. Для отримання низьких температур в агрегаті використовуються абсорбційно-холодильні установки (АХУ). Всі теплообмінні апарати-підігрівачі живильної води низького і високого тиску, кип'ятильники в очистці від CO<sub>2</sub>, випаровувачі в синтезі аміаку, підігрівачі та теплообмінники газів — мають не жорстку конструкцію, що полегшує умови їх експлуатації, особливо при пускових операціях та при порушенні нормального технологічного режиму. Охолодження газових і рідинних потоків здійснюється в холодильниках з повітряним охолодженням.

Нові схеми виробництва аміаку включають п'ять каталітичних стадій, в яких використовується вісім різних каталізаторів.

В зв'язку з цим показники роботи агрегатів здебільшого зумовлені властивостями і якістю каталізаторів.

Завдяки застосуванню електронних приладів, систем регулювання та ЕОМ технологічний процес синтезу аміаку повністю автоматизований. Пуск, експлуатація та зупинка агрегатів здійснюється з центрального диспетчерського пункту. Система автоматики забезпечує швидке переведення агрегату в положення безпеки або його повну зупинку за заздалегідь заданою програмою при аварійних порушеннях технологічного процесу.

У залежності від застосовуваного тиску агрегати синтезу аміаку поділяються на три групи: працюючі при середньому тиску 25—36 МПа, при високих тисках 45—100 МПа і при низьких тисках 10—20 МПа.

У світовій практиці найбільше поширення одержали агрегати середнього тиску. В Україні працюють переважно агрегати середнього тиску.

Незалежно від застосовуваного тиску до складу агрегату входить колона синтезу, теплообмінна і конденсаційна апаратура, сепаратори для виділення зрідженого аміаку з азотоводневої суміші і циркуляційний компресор (або інжектор) для повернення азотоводневої суміші, яка не прореагувала, в колону синтезу.

Основним апаратом агрегату є колона синтезу. Вона має каталізаторну коробку, у якій розміщений каталізатор, і теплообмінник, де азотоводнева суміш нагрівається до температури синтезу аміаку за рахунок тепла газової суміші, що пройшла каталізатор.

У багатьох конструкціях у шарі каталізатору розміщені теплообмінні трубки. З їхньою допомогою відводиться тепло реакції так, щоб каталізатор працював при температурах, близьких до оптимальних. Наявність необхідної теплообмінної поверхні забезпечує роботу колони без підведення тепла ззовні, а лише за рахунок рекуперації тепла реакції. У новітніх конструкціях колон синтезу тепло реакції використовується повніше не тільки для підігріву азотоводневої суміші, але й для вироблення пари або підігріву води, яка подається на вироблення пари. Для розігріву каталізатору і його відновлення при пуску колони синтезу передбачений внутрішній електропідігрівач або виносний газовий підігрівник.

На установках середнього тиску для охолодження азотоводневої суміші і конденсації аміаку застосовується повітря і зріджений аміак. На старих установках замість повітря використовується вода.

Для циркуляції азотоводневої суміші в агрегатах потужністю 1360 т/добу аміаку служить циркуляційне колесо, розміщене в корпусі відцентрового компресору азотоводневої суміші, що створює перепад тиску, рівний 3 МПа. На менших установках для цієї мети встановлені відцентрові циркуляційні компресори, що замінили поршневі. Останні забруднювали газ парами масла і для їх обслуговування був потрібен великий штат експлуатаційного і ремонтного персоналу.

### **7.8.1. Агрегат з відцентровим циркуляційним компресором**

Технологічна схема агрегату з відцентровим циркуляційним компресором подана на рисунку 7.7. Азотоводнева суміш, що містить 86 %  $N_2+H_2$ , 3,5—4,0 %  $NH_3$  і 10,0—10,5%  $CH_4+Ar$ , під тиском 32 МПа надходить у реактор синтезу 2, де при об'ємній швидкості 20000—25000 год<sup>-1</sup> і температурі 450—520 °С утворюється аміак. З реактору синтезу при 160—170 °С виходить азотоводнева суміш, що містить 73,5—74,0 %  $N_2 + H_2$ , 15,0—15,5 %  $NH_3$  і 11,0—11,5 %  $CH_4+Ar$ . Вона охолоджується, проходячи трубками водяного конденсатору 1, при цьому частина аміаку, що утворився, конденсується.

Газ, охолоджений до 25—35 °С, проходить сепаратор 6, де аміак, що сконденсувався, відокремлюють від газу, дроселюють до 1,6 МПа і зливають у збірник зрідженого аміаку 7, а з нього направляють на склад аміаку. У результаті дроселювання аміаку з нього виділяють танкові гази, тобто гази, що розчинилися в зрідженому аміаку високого тиску.

Після сепаратора 6 газова суміш направляється на подальше охолодження і конденсацію аміаку в конденсаційну коло-



ну 4. У верхній її частині розташований теплообмінник, нижня частина колони є сепаратором. Проходячи через теплообмінник конденсаційної колони, а потім випарник 5, газова суміш охолоджується до мінус 5 — мінус 10 °С киплячим у міжтрубному просторі аміаком.

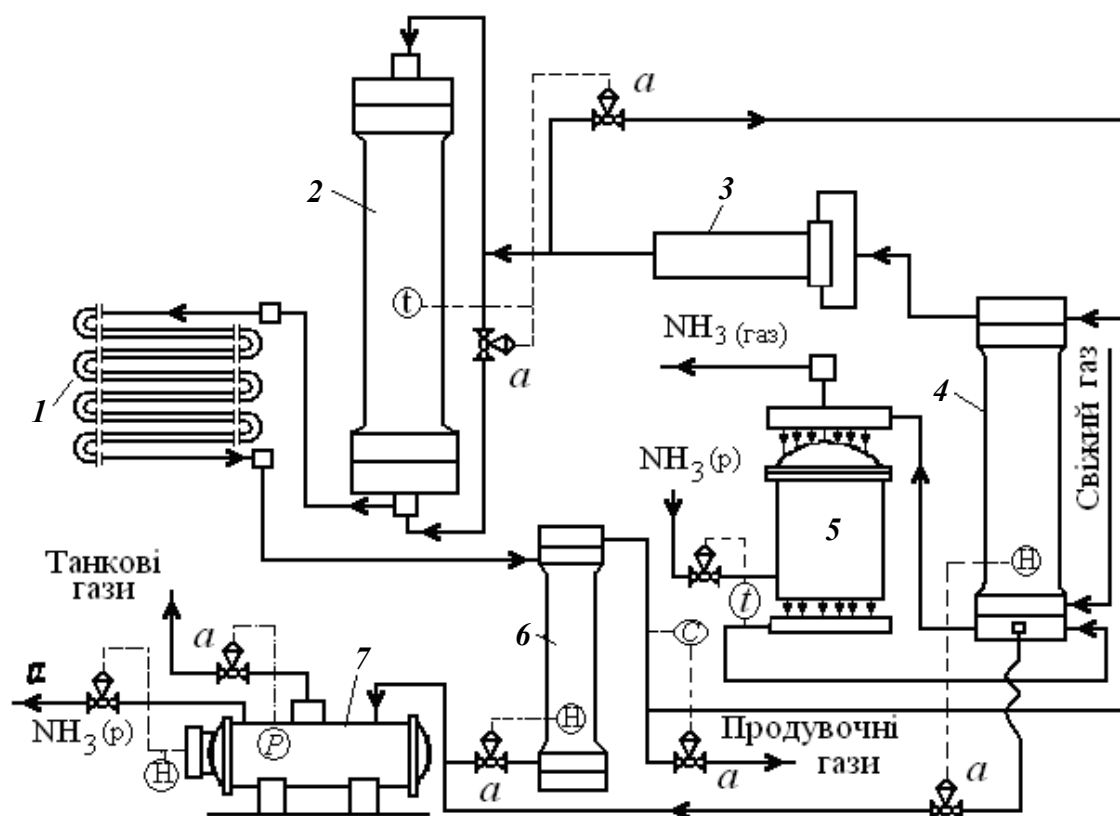


Рисунок 7.7. Схема агрегату синтезу аміаку з відцентровим циркуляційним компресором: 1 — водяний конденсатор, 2 — реактор синтезу; 3 — відцентровий циркуляційний компресор, 4 — конденсаційна колона; 5 — випарник; 6 — сепаратор; 7 — збірник зрідженого аміаку; *a* — регулювальний клапан; *t* — вимірники температур; *H* — вимірники рівня; *P* — вимірник тиску; *C* — вимірник складу

Далі в сепараційній частині колони 4 аміак, що сконденсувався, відокремлюють від газів, дроселюють до 1,6 МПа і зливають у збірник 7, а потім передають на склад.

У конденсаційній колоні 4 в шар зрідженого аміаку вводять свіжий газ, у якому крім азоту і водню міститься близько 1 % ( $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ ), водяні пари і сліди  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$ . При барботуванні через шар зрідженого аміаку зі свіжого газу вимиваються каталізаторні отрути —  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CO}_2$  потім газ змішується з основним потоком азотоводневої суміші, що виходить з випарника, віддає свій холод у теплообміннику конденсаційної колоні і надходить у циркуляційний компресор 3 відцентрового типу при температурі приблизно 20—23 °С.

Теплообмінник конденсаційної колоні виконує важливу роль — рекуперує холод циркуляційного газу і зменшує витрату зрідженого аміаку на охолодження газу у випарнику. Призначенням циркуляційного компресору є стискання циркуляційного газу до 32 МПа і подача його в колону синтезу, що замикає цикл синтезу. За допомогою компресора компенсується втрата напору, рівна 2,5—3,0 МПа, при проходженні азотоводневої суміші через апаратуру і комунікації циклу синтезу.

Відцентровий циркуляційний компресор (ВЦК) приводиться в рух електродвигуном з постійним числом обертів і має постійну продуктивність. Оскільки газове навантаження на колону синтезу змінюється в міру старіння каталізатору і зниження його активності, передбачене регулювання потоку газу, який подається в колону синтезу. Надлишкова кількість газу, подаваного ВЦК, по байпасу надходить у міжтрубний простір теплообмінника конденсаційної колоні, проходить випарник і трубний простір конденсаційної колоні і знову проходить через ВЦК. При циркуляції азотоводневої суміші частина її на каталізаторі перетворюється в аміак; присутні в газі аргон і метан поступово накопичуються в циклі синтезу аміаку. Щоб уникнути нагромадження інертних домішок невелика частина азотоводневої суміші (продувні газу), що містить приблизно 11 %

аргону і метану, безупинно виводиться з циклу синтезу після сепаратора 6 і надходить на установку для поглинання аміаку, що міститься в суміші, водою з одержанням аміачної води. Непоглинені газу, які містять водень, азот, метан і аргон, використовуються як паливо.

### 7.8.2. Агрегат потужністю 1360 т/добу аміаку

Схема агрегату виробництва аміаку потужністю 1360 т/добу показана на рисунку 7.8.

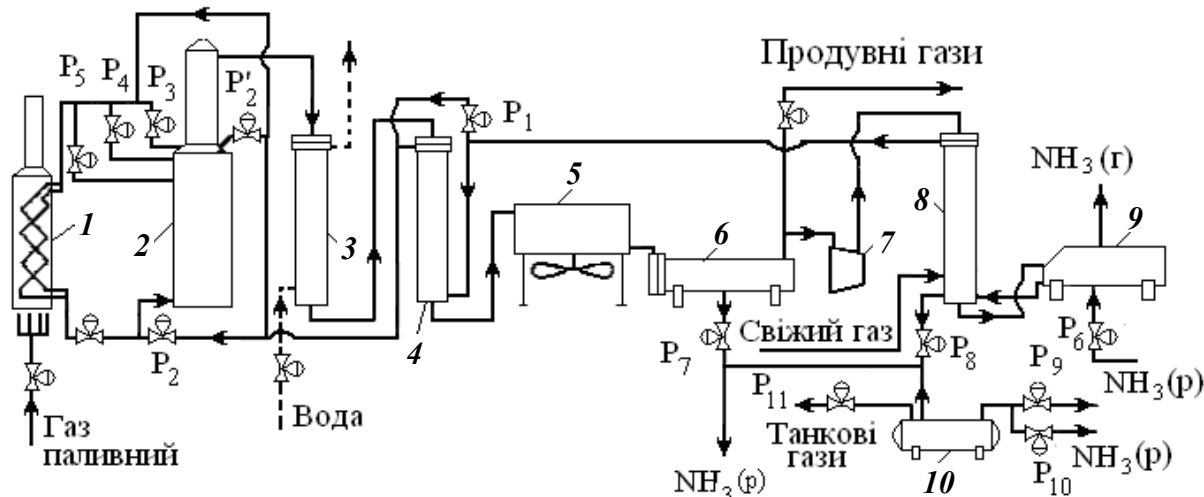


Рисунок 7.8. Схема агрегату синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу: 1 — газовий підігрівник; 2 — реактор синтезу; 3 — підігрівник води; 4 — виносний теплообмінник; 5 — повітряний холодильник; 6 — сепаратор; 7 — циркуляційне колесо компресора; 8 — конденсаційна колона; 9 — випарник; 10 — збірник зрідженого аміаку; P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>, P<sub>5</sub> — регулятори температур; P<sub>6</sub>, P<sub>7</sub>, P<sub>8</sub>, P<sub>9</sub>, P<sub>10</sub> — регулятори рівня; P<sub>11</sub> — регулятор тиску

Циркуляційний газ входить у внутрішній теплообмінник реактору синтезу 2, де нагрівається до температури початку ре-

акції синтезу аміаку і проходить шари каталізатору, у результаті чого концентрація аміаку в газі підвищується до 15—17 %. Потім конвертований газ охолоджується в теплообміннику до 330 °С і в підігрівнику води 3 до 215 °С. В апараті 3 більша частина тепла синтезу аміаку витрачається на нагрівання води високого тиску від 102 до 310 °С. Ця вода випаровується в котлах-утилізаторах стадій конверсії метану і СО з утворенням пари тиском 10,5 МПа. Далі конвертований газ охолоджується у виносному теплообміннику 4 до 65—75 °С та в повітряному холодильнику 5 до 30—40 °С. Зріджений аміак, що конденсується при охолодженні, відокремлюється від газової суміші в сепараторі 6.

Після сепаратору конвертований газ стискається від 28,5 до 31,5 МПа в циркуляційному колесі компресора азотоводневої суміші 7, за допомогою чого компенсуються втрати тиску в агрегаті синтезу.

Подальше охолодження газу і конденсація аміаку відбуваються в теплообміннику конденсаційної колони 8 і у випарнику 9 (в останньому газ охолоджується до мінус 4 °С за рахунок кипіння зрідженого аміаку). Аміак, що скондесувався, відокремлюється від газової суміші в сепараційній частині конденсаційної колони, сюди ж надходить свіжий газ, який барботує через шар зрідженого аміаку, що поглинає водяні пари і сліди СО<sub>2</sub>. Циркуляційний газ, вийшовши з конденсаційної колони, надходить у виносний теплообмінник 4, де нагрівається до 185—190 °С за рахунок тепла конвертованого газу, що проходить трубним простором. Потім підігрітий газ надходить у колону синтезу і цикл синтезу замикається.

Норми технологічного режиму передбачають підтримку в свіжому газі, який поступає на синтез, вмісту Н<sub>2</sub> — 74—74,5 %, СО<sub>2</sub> — не вище 5 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, СО — не вище 20 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, СН<sub>4</sub> — не

вище 1,1 %. Газ, який поступає в колону синтезу, повинен містити :  $\text{H}_2$  — 60—62 %,  $\text{NH}_3$  — 3—4 %,  $\text{CH}_4$  — 11—14 %,  $\text{Ar}$  — 3—4 %. Газ, який виходить із колони, повинен містити 16—18 %  $\text{NH}_3$ . Вміст аміаку в продувних газах, які направляються на спалювання, не повинен перевищувати 1 %.

Для розігріву і відновлення каталізатору в реакторі синтезу встановлений газовий підігрівник 1. Циркулююча в ньому азотоводнева суміш поступово нагрівається до необхідної температури, проходячи змійовиками підігрівника, що обігриваються гарячими димовими газами, які утворюються спалюванням паливних газів у пальниках.

Зріджений аміак із сепаратора 6 і конденсаційної колони 8 проходить фільтри зрідженого аміаку (на схемі не показані), де з нього виділяється каталізаторний пил, винесений конвертованим газом із шару каталізатору. Потім аміак дроселюють до 4 МПа і відводять у збірники 10, а далі на склад. Після сепаратора 6 безупинно виводяться продувні гази, що містять 8—9 % аміаку. У танкових газах зі збірників 10 вміст аміаку близький до 20 %. Кількість продувних і танкових газів відносно велика, тому до складу агрегату включена установка виділення аміаку з цих газів (рисунок 7.9).

Танкові гази надходять у випарник 5, де охолоджуються до мінус 20 °С; сконденсований аміак відокремлюється від газів у сепараторі 4 і передається на склад. Танкові гази, практично вільні від аміаку, використовуються як паливний газ.

Гази постійного продування надходять у міжтрубний простір конденсаційної колони 1 продувних газів, охолоджуються і потім у випарнику 2 додатково охолоджуються до мінус 27 °С аміаком, що кипить у міжтрубному просторі випарника при мінус 30 °С.

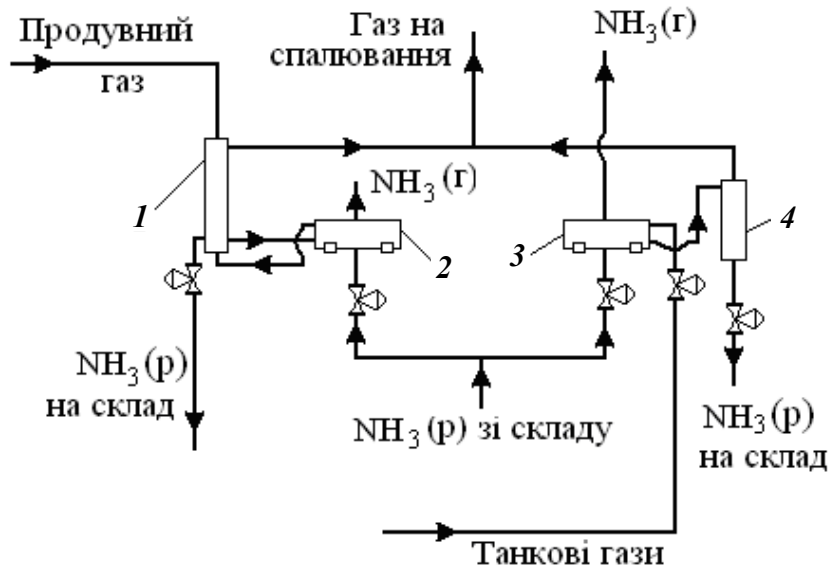


Рисунок 7.9. Схема виділення аміаку з продуктивних і танкових газів: 1 — конденсаційна колона; 2, 3 — випарники; 4 — сепаратор

Охолоджений газ знову повертають у конденсаційну колону для відділення аміаку, який сконденсувався, і для охолодження в теплообміннику апарату I продуктивних газів, що надходять. Після установки уловлювання аміаку продуктивні гази дроселюються від 28,5 до 1,0 МПа і використовуються разом з танковими газами в пальниках трубчастої печі.

## 7.9. ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА БЛОКУ СИНТЕЗУ АМІАКУ АГРЕГАТУ ПРОДУКТИВНІСТЮ 600 т/добу

Схему блоку синтезу аміаку агрегату продуктивністю 600 т/добу показано на рисунку 7.10.

Свіжа АВС під тиском 35,55 МПа та температурою 38—35 °С надходить в лінію циркуляційного газу — перед вторинною конденсацією. Проходячи трубками холодного теплообмінника 8 циркуляційний газ охолоджується до 20 °С газом, що проходить міжтрубним простором після вторинного сепаратора 9.

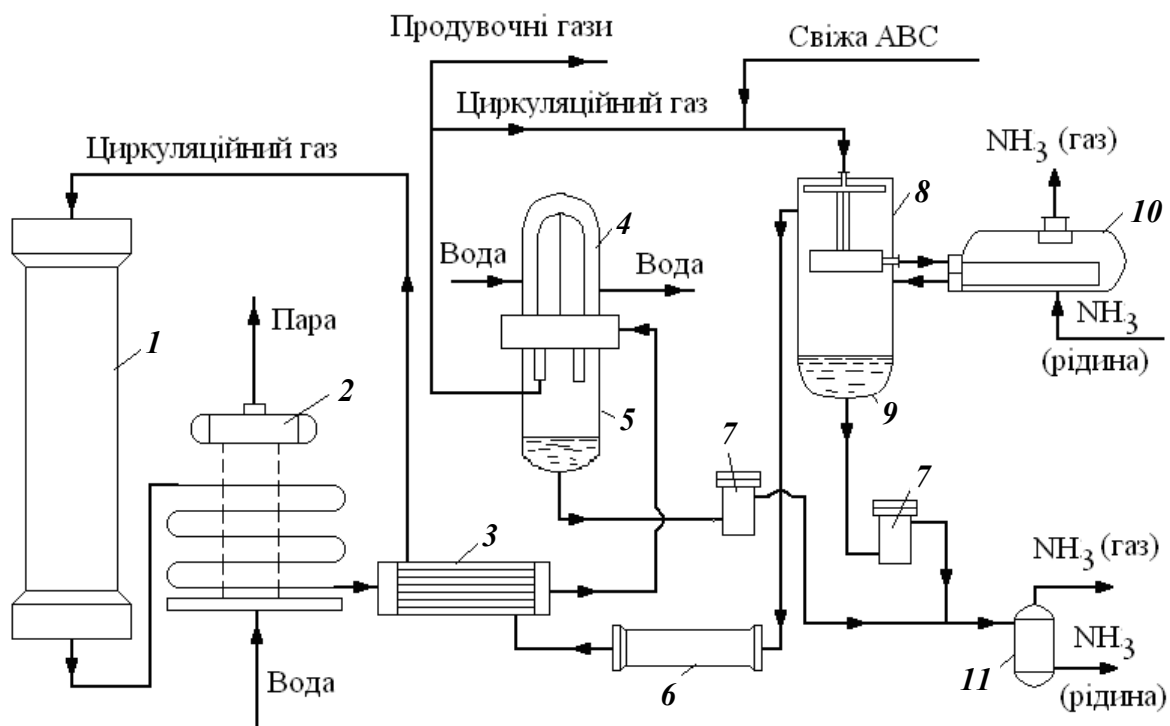


Рисунок 7.10. Технологічна схема блоку синтезу аміаку агрегату продуктивністю 600 т/добу: 1— реактор синтезу аміаку; 2 — котел-утилізатор; 3 — горизонтальний теплообмінник; 4 — водяний первинний холодильник; 5 — первинний сепаратор; 6 — компресор; 7 — магнітний фільтр; 8 — холодний теплообмінник; 9 — вторинний сепаратор; 10 — випарник; 11 — збірник аміаку

З трубного простору теплообмінника 8 циркуляційний газ надходить у трубний простір випарника 10, де охолоджується до мінус 1—3 °С за рахунок випаровування у міжтрубному просторі зрідженого аміаку. При цьому відбувається часткова конденсація аміаку та очищення газу від парів води, двооксиду вуглецю й мастила. Охолоджений у випарнику 10 газ, що містить аміак у вигляді крапель та туману, надходить у вторинний сепаратор 9, де відбувається виділення зрідженого аміаку разом з  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  й мастилом. Циркуляційний газ після вторинного сепаратора 9 проходить міжтрубним простором холодного теплообмінника 8, де нагрівається до 20 °С за рахунок теплоти газу у трубному просторі.

Після теплообмінника газ з тиском 31,86 МПа спрямовується на відцентровий циркуляційний компресор 6, де дотискується до робочого тиску 34,31 МПа. Циркуляційний газ під тиском 34,31 МПа та температурою близько 30 °С надходить у міжтрубний простір горизонтального теплообмінника 3, де нагрівається до 170—180 °С за рахунок теплоти газу, який проходить протитечією у трубному просторі після котла-утилізатора 2. З теплообмінника 3 циркуляційний газ спрямовується у реактор синтезу аміаку 1, у якому за середньої температури 475—500 °С здійснюється синтез аміаку. Газова суміш, що вже прореагувала і виходить з реактору синтезу, з температурою 380—410 °С надходить у паровий котел-утилізатор 2, де віддає частину теплоти для виробництва пари з тиском 3,5—4,0 МПа і температурою 243—248 °С. З котла-утилізатора 2 циркуляційний газ з температурою 190—210 °С спрямовується у трубний простір горизонтального теплообмінника 3, у якому віддає теплоту газу, що йде після компресора 6 у колону синтезу 1, й охолоджується до 60—80 °С. Подальше зниження температури циркуляційного газу до 30 °С відбувається у трубках водяного первинного конденсатора 4 водою, яка протікає міжтрубним простором. Аміак, який сконденсувався, відділяється у первинному сепараторі 5, а циркуляційний газ після відбору продувального газу спрямовується на змішування зі свіжим синтез-газом. Далі цикл повторюється. Зріджений аміак із сепараторів 5 і 9 очищують у магнітних фільтрах 7 від каталізаторного пилу, редукують до 4 МПа та спрямовують у збірник 11. При зниженні тиску зрідженого аміаку з нього виділяються розчинені гази ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Ar}$ ) і газоподібний аміак, утворюючи так звані танкові гази. Танкові та продувні гази передають на установки для уловлення з них аміаку, а потім використовують як паливо. Газоподібний аміак, отриманий під час випаровування зрідженого



аміаку в міжтрубному просторі випарника 10, спрямовують на компресійну холодильну установку для зрідження або до споживача газоподібного аміаку.

Деякі технологічні схеми блоку синтезу аміаку промислових агрегатів продуктивністю 600 т/добу відрізняються місцем введення свіжого газу, який подається у лінію циркуляційного газу після холодного теплообмінника 8 перед випарником 10.

## 7.10. УСТАТКУВАННЯ АГРЕГАТІВ СИНТЕЗУ АМІАКУ

Реактор синтезу аміаку схематично показаний на рисунку 7.11. Він складається з двох посудин високого тиску, встановлених одна на іншій.

Нижня посудина має внутрішній діаметр 2,4 м, товщину стінки 250 мм і висоту 22,15 м; верхня посудина має внутрішній діаметр 1 м, товщину стінки 110 мм і висоту 6585 мм. У нижній посудині розміщують каталізаторну коробку, а у верхній — теплообмінник. У каталізаторній коробці на перфорованих листах, що виконують роль колосникових ґрат, розміщені три шари каталізатору, байпасні труби і відбійні перегородки. У корпусі теплообмінника розміщено 1285 труб діаметром 12,7×1,24 мм. Корпуси обох посудин багат шарові з марганцевистої низьколегованої сталі. Каталізаторна коробка виконана зі сталі 08X17H13M3T. Розрахунковий тиск 37 МПа. Розрахункова температура 205 °С. Маса реактору без каталізатору 453 т.

Свіжий газ, який містить азотоводневу суміш і циркуляційний газ, входить через штуцер А в зовнішній кільцеподібний зазор 1, який створений корпусом реактора 20 і корпусом каталізаторної коробки 19, проходить цей зазор знизу вгору і далі входить в міжтрубний простір теплообмінника 11. В зазорі

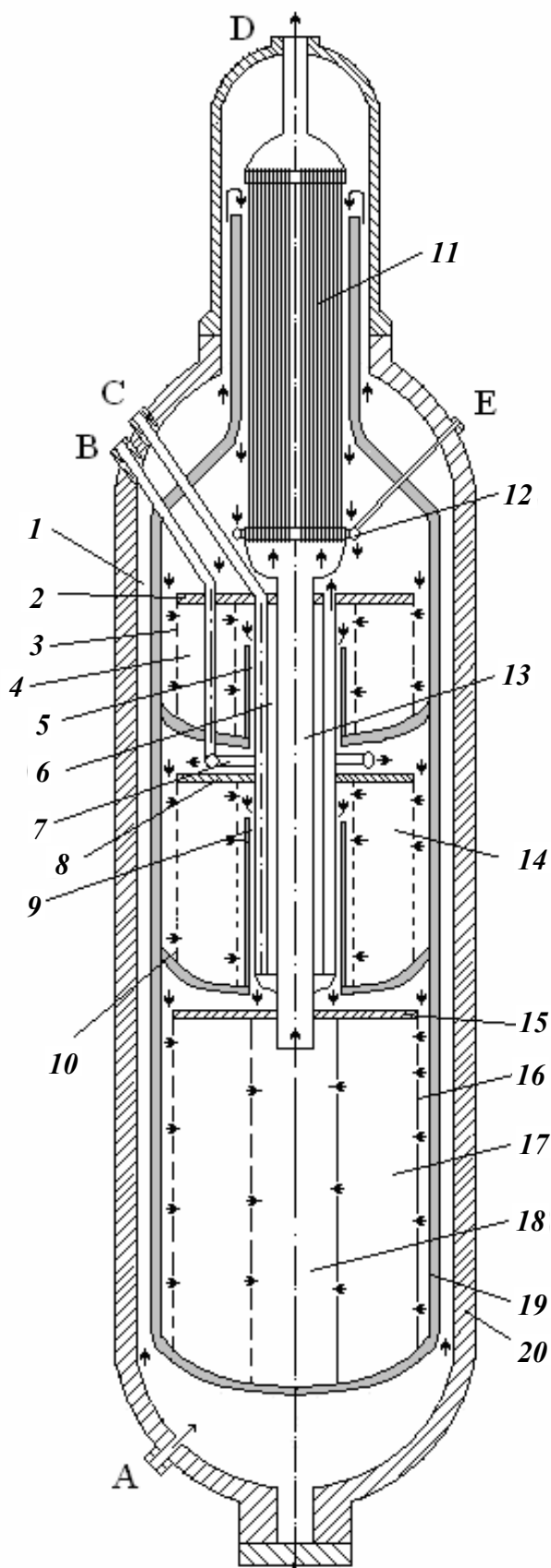


Рисунок 7.11. Тришаровий ректор синтезу аміаку (проект фірми «Ammonia Casale»): А — вхід свіжого газу (охолодження корпусу реактору); В — вхід газу холодного дозування; С — газовий вхід міжшарового теплообмінника (трубна сторона); D — вихід газу; Е — вхід газу холодного дозування; 1 — зовнішній кільцеподібний зазор; 2 — накладка першого шару; 3 — вхідна розподільна пластина першого шару; 4 — перший шар каталізатору; 5 — вихідний зазор першого шару; 6 — міжшаровий теплообмінник; 7 — кільце для газу холодного дозування; 8 — накладка другого шару; 9 — вихідний зазор другого шару; 10 — вхідна розподільна пластина другого шару; 11 — приточно-відточний теплообмінник; 12 — кільце для газу холодного дозування; 13 — передавальна труба; 14 — другий шар каталізатору; 15 — накладка третього шару; 16 — вхідна розподільна пластина третього шару; 17 — третій шар каталізатору; 18 — вихідна труба третього шару; 19 — корпус каталізаторної коробки; 20 — корпус реактору

І газ охолоджує корпус реактора 20 і корпус каталізаторної коробки 19. В теплообміннику 11 йдеться підігрів свіжого газу за рахунок продуктів синтезу аміаку, які потім покидають реактор через вихід D. Після теплообмінника 11 свіжий газ послідовно проходить через вхідну розподільну пластину 3 перший шар каталізатору 4, далі через вихідний зазор першого шару 5 газ проходить по міжшаровому теплообміннику 6, потрапляє через вхідну розподільну пластину другого шару 10 в другий шар каталізатору 14. З другого шару каталізатору 14 газ через вихідний зазор другого шару 9 і через вхідну розподільну пластину третього шару 16 проходить третій шар каталізатору 17 і входить у вихідну трубу третього шару 18. З цієї труби продукти реакції синтезу аміаку разом з рециркулятом передавальною трубою 13 входять в приточно-відточний теплообмінник 11, в якому віддають частину своєї теплоти свіжому газу через трубний пучок і виходять в штуцер D. Для регулювання температури в реактор додається холодний свіжий газ через вхід газу холодного дозування В на другий шар каталізатору кільцем 12, газовий вхід міжшарового теплообмінника (трубна сторона) С і вхід газу холодного дозування Е на перший шар каталізатору кільцем 15. Для забезпечення радіального руху газу в шарах каталізатору служать накладки першого 2, другого 8 і третього 15 шарів каталізатору.

У зовнішньому кільцеподібному зазорі 1 підтримується температура близько 200 °С. В міжтрубному просторі теплообмінника 11 свіжий газ нагрівається до 420—440 °С. В шарах каталізатору температура підтримується на рівні 500 °С. Продукти синтезу аміаку і циркуляційний газ на виході з теплообмінника 11 мають температуру 330 °С.

**Випарник** — горизонтальний апарат діаметром 2,2 м і довжиною 12,15 м, у якому розміщені 526 трубок високого ти-

ску U-подібної форми; їхній діаметр  $22 \times 3,5$  мм, поверхня  $520 \text{ м}^2$  (рисунок 7.12).

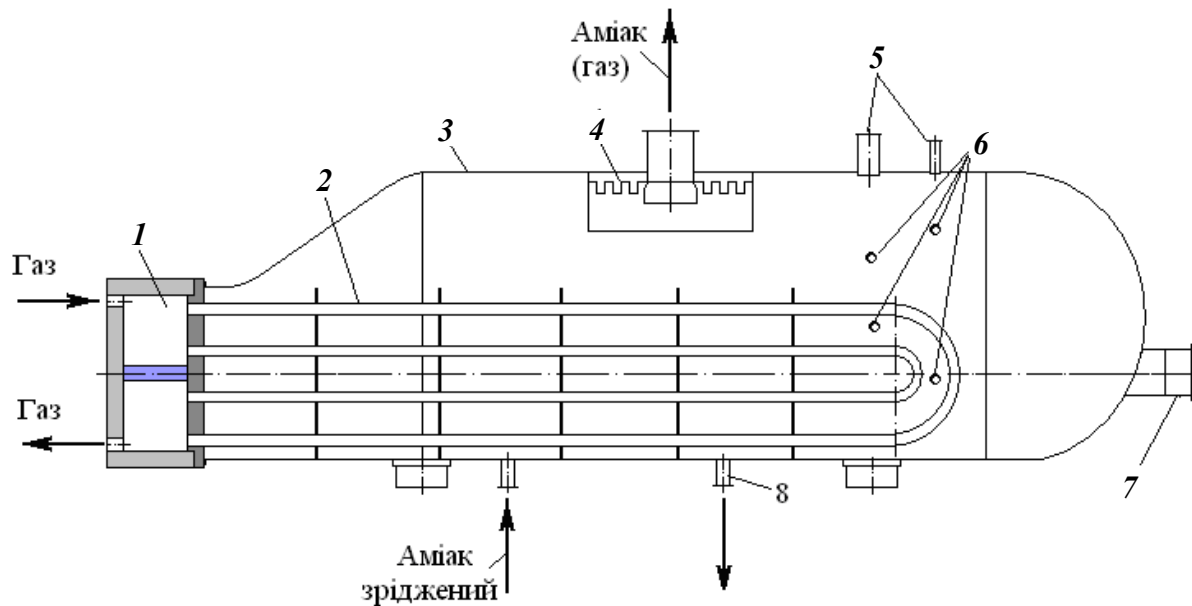


Рисунок 7.12. Випарник зрідженого аміаку: 1 — камера високого тиску; 2 — U-подібний трубний пучок; 3 — корпус; 4 — сепаратор; 5 — допоміжні штуцери; 6 — штуцери для датчиків регуляторів і сигналізаторів рівню; 7 — люк-лаз; 8 — дренажний штуцер

Трубками проходить газ високого тиску який поступає спочатку у верхню частину цих трубок, а потім у нижню. Газ високого тиску охолоджується киплячим у міжтрубному просторі зрідженим аміаком.

До складу агрегату входять два випарники. Газоподібний аміак, відокремлюваний від бризків у сепараційному пристрої, розташованому у верхній частині випарника, поступає в холодильну установку. Зріджений аміак подається через нижній штуцер. Апарат оснащений регулятором рівню, сигналізатором та запобіжним клапаном.

**Підігрівник води** — вертикальний циліндричний апарат кожухотрубчастого типу внутрішнім діаметром 1,6 м і висотою

15,136 м має поверхню теплообміну  $1250 \text{ м}^2$ . Трубками зверху вниз йде газ, а міжтрубним простором знизу нагору — вода. У міжтрубному просторі теплообмінника для підвищення коефіцієнту теплопередачі розміщені перегородки, що подовжують шлях води. Вода в підігрівнику нагрівається від  $102$  до  $310 \text{ }^\circ\text{C}$  і надходить на випаровування у парові котли, в яких одержують пару тиском  $10,5 \text{ МПа}$ . Корпус апарату виготовлений з вуглецевої сталі марки 22К, а трубчаста частина — із хромонікелевої сталі Х12Н12Т.

**Виносний теплообмінник** — вертикальний апарат з внутрішнім діаметром  $1,6 \text{ м}$ , висотою  $16,4 \text{ м}$  і товщиною стінки  $140 \text{ мм}$ . У ньому розміщені  $7112$  трубок діаметром  $12 \text{ мм}$ , висотою  $14 \text{ м}$ . Поверхня теплообміну  $3200 \text{ м}^2$ . У міжтрубному просторі теплообмінника є перегородки, що підвищують коефіцієнт теплопередачі. Конвертований газ проходить трубками, газ, що направляється в реактор синтезу, — міжтрубним простором.

**Сепаратор** — горизонтальний апарат внутрішнім діаметром  $2,4 \text{ м}$  і довжиною  $7,975 \text{ м}$ . Уздовж апарату вище рівня зрідженого аміаку розташована труба з прорізами для рівномірного розподілу газу по довжині апарату. У верхній частині знаходиться сепараційний пристрій, що складається із шарів дротяних сіток. Рівень зрідженого аміаку підтримується автоматично.

**Конденсаційна колона** — вертикальний циліндричний апарат внутрішнім діаметром  $2 \text{ м}$  і висотою  $18,89 \text{ м}$  (рисунок 7.13) складається з теплообмінника 2 і сепаратора, розміщеного під теплообмінником. Діаметр теплообмінних трубок  $14 \times 2 \text{ мм}$ , висота  $7,21 \text{ м}$ , їх число  $7808$ , поверхня теплообміну  $2120 \text{ м}^2$ . У міжтрубному просторі розміщені перегородки. Газ, який охолоджується, проходить міжтрубним простором, а газ після сепарації аміаку — трубками. Газ, охолоджений у випарнику, че-

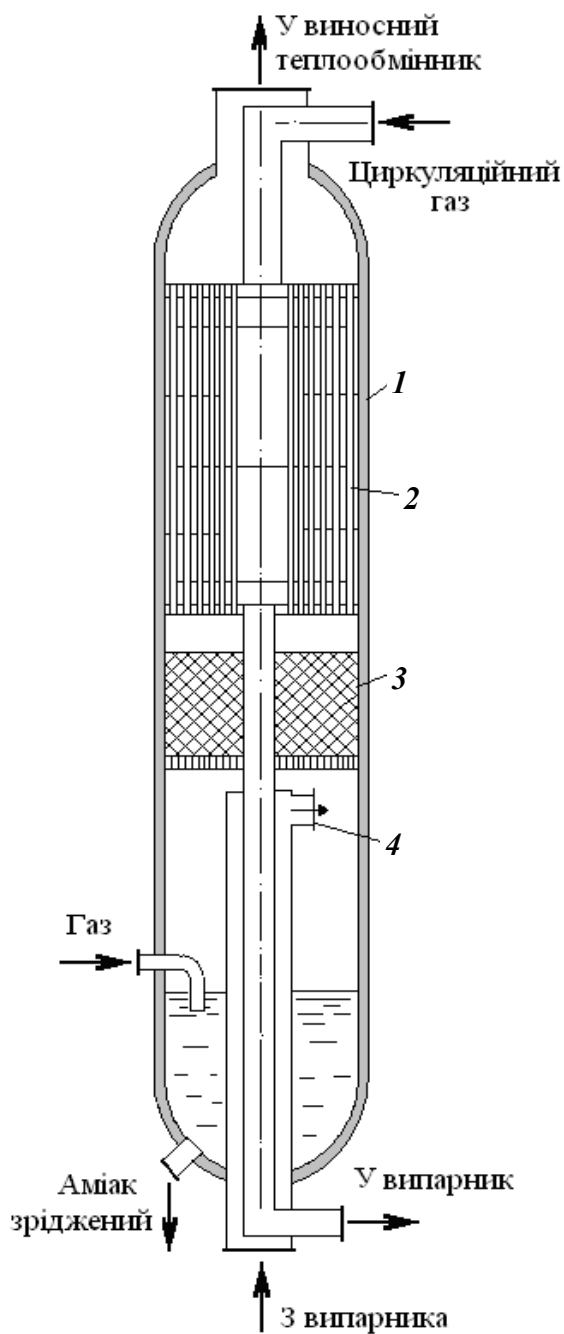


Рисунок 7.13. Конденсаційна колона: 1 — корпус; 2 — теплообмінник; 3 — відбійник; 4 — сепараційний пристрій

Внутрішній діаметр апарату — 3,53 м, висота без димаря — 9,3 м. У ньому розташовані два змійовики з труб високого тиску діаметром 102x16 мм, поверхнею обігріву 134 м<sup>2</sup>, якими

рез нижній штуцер надходить у сепараційний пристрій 4, що створює обертальний рух, при якому частинки рідини відокремлюються від газового потоку, збираються в нижній частині апарату і безупинно виводяться. Газ піднімається нагору, проходить відбійник 3, що складається із шару кілець Рашига, і проходячи трубний простір, віддає свій холод.

Свіжий газ, що входить через бічний штуцер у нижній частині апарату, барботує через шар зрідженого аміаку, звільняючись від парів води і СО.

**Пусковий газовий підігрівник** — вертикальний циліндричний апарат із внутрішнім вогнетривким футеруванням і димарем, розташованим на склепінні апарату (рисунок 7.14).

циркулює азотоводнева суміш. У нижній частині апарату розташовані пальники для спалювання природного газу й обігріву димовими газами змійовиків.

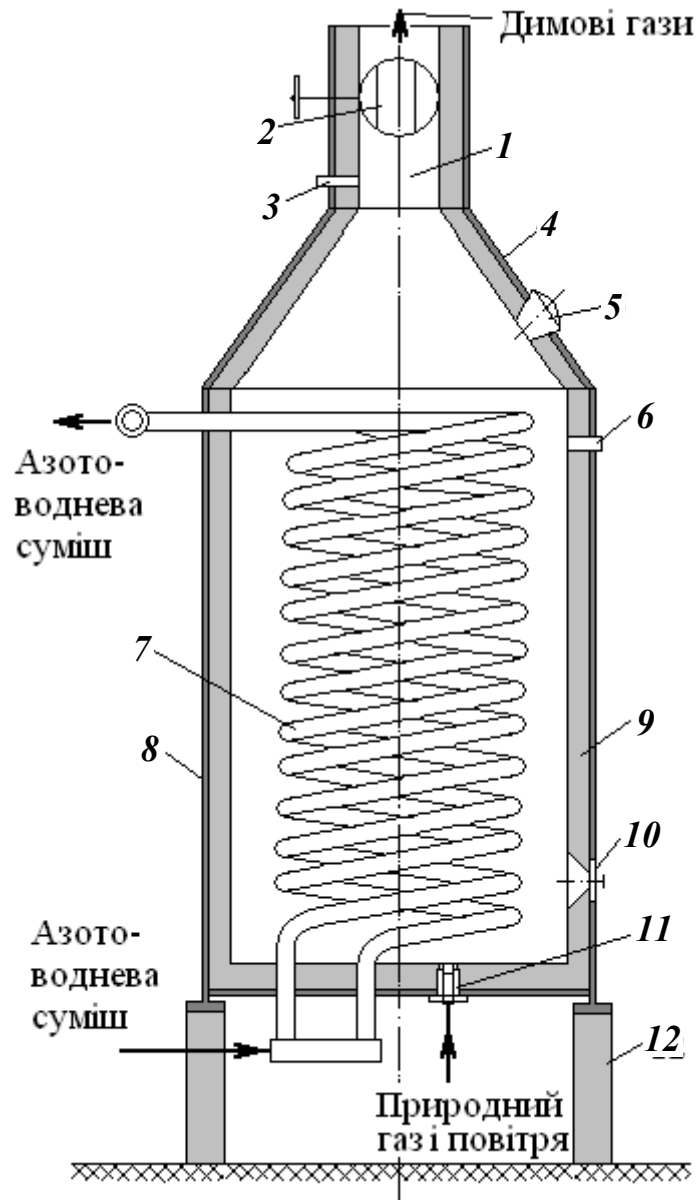


Рисунок 7.14. Пусковий газовий підігрівник: 1 — димова труба; 2 — заслінка; 3 — штуцер для вимірювання температури диму; 4 — корпус конуса; 5 — вибухове вікно; 6 — штуцер для вимірювання температури змійовика; 7 — змійовики; 8 — корпус підігрівника; 9 — футерівка вогнетривка; 10 — оглядове вікно; 11 — пальник; 12 — опора

## 7.11. КОМПРЕСОРНІ УСТАНОВКИ

У виробництві аміаку потужністю 1360 т/добу є такі компресорні установки для стискання: 1) азотоводневої суміші, що надходить у відділення синтезу аміаку (один із ступенів цієї установки забезпечує циркуляцію азотоводневої суміші у відділенні синтезу); 2) повітря, що необхідне для технології; 3) природного газу; 4) газоподібного аміаку.

Кожна компресорна установка містить у собі компресор, зазвичай дво- або трикорпусний, редуктор, двигун, міжсекційні охолоджувачі газу й сепаратори вологи, маслосистему, систему керування й КВП, а також систему ущільнення валу, яка запобігає витоку стисненого газу в машинну залу (крім повітряної машини). Корпуси компресорів, турбін, проміжних редукторів монтують на загальній рамі.

### 7.11.1. Установки стиснення технологічного повітря

Установки для стиснення технологічного повітря мають важливе значення в технології синтезу аміаку. Вони унікальні і складні за устроєм, дорого коштують і дозволяють в значній мірі економити енергію, яка витрачається у виробництві аміаку. Такі установки розробляють і продають відомі зарубіжні фірми, головним чином США, Японії. За умовами технології в агрегатах аміаку виробляється велика кількість водяної пари, яку доцільно використовувати, в першу чергу, для внутрішніх потреб. Тому установки для стиснення технологічного повітря, аміаку, природного газу облаштовуються компресорами, які мають парові приводи. Технічні характеристики повітряних установок (із двоступінчастими компресорами й паровими кон-



денсаційними турбінами) агрегатів аміаку потужністю 1360 т/добу наведені в таблиці 7.8.

**Таблиця 7.8. Технічні характеристики установок для стиснення технологічного повітря**

Країна й фірма - виготовлювач компресору й приводу		Японія, Hitachi Kawasaki і Fujie Elektrik (турбіна)	Росія, ВО «Невський завод»	США, Dresser-Clark і General Elektrik (турбіна)	Франція, Creusot-Loire	
Компресор	Тип	КНД-2МС-1006 КВД-2МС-456	К- 1290-121-1	КНД-4М 8-6 КВД-3М10-8	КНД-РР6-5 КВД-РС 7-6	
	умови всмоктування	тиск, МПа	0,1	0,1	0,1	0,1
		температура, °С	29	20	29,4	28
	умови нагнітання	тиск, МПа	3,7	3,8	3,6	3,6
		температура, °С	165	225	—	178
	продуктивність, кг/год (м <sup>3</sup> /хв)**		70740 (1090)	(1210)	67900	70150 (1140)
Привід *	тип	К-1100-1	К- 15-41-1	—	6МС7	
	Частота обертання, хв <sup>-1</sup>	5250	3400	5960	4900	
	Потужність, кВт	10260	15000	-	12620	
	Витрата пари***при повному навантаженні, кг/год	54000	72200	-	67500	

\* турбіна парова конденсаційна;

\*\*При умовах всмоктування;

\*\*\* Тиск пари, МПа: на вході — 3,6 (ном.) і 4,2 (макс);  
на виході — 0,03 (ном.) і 0,07 (макс)

Видно, що компресори мають потужність приводу більшу 10 тис. кВт і при нормальному ході технологічного процесу замість електричної тяги вони працюють за допомогою парових турбін. На рисунку 7.15 представлено схему повітряного компресора фірми Hitachi Kawasaki.

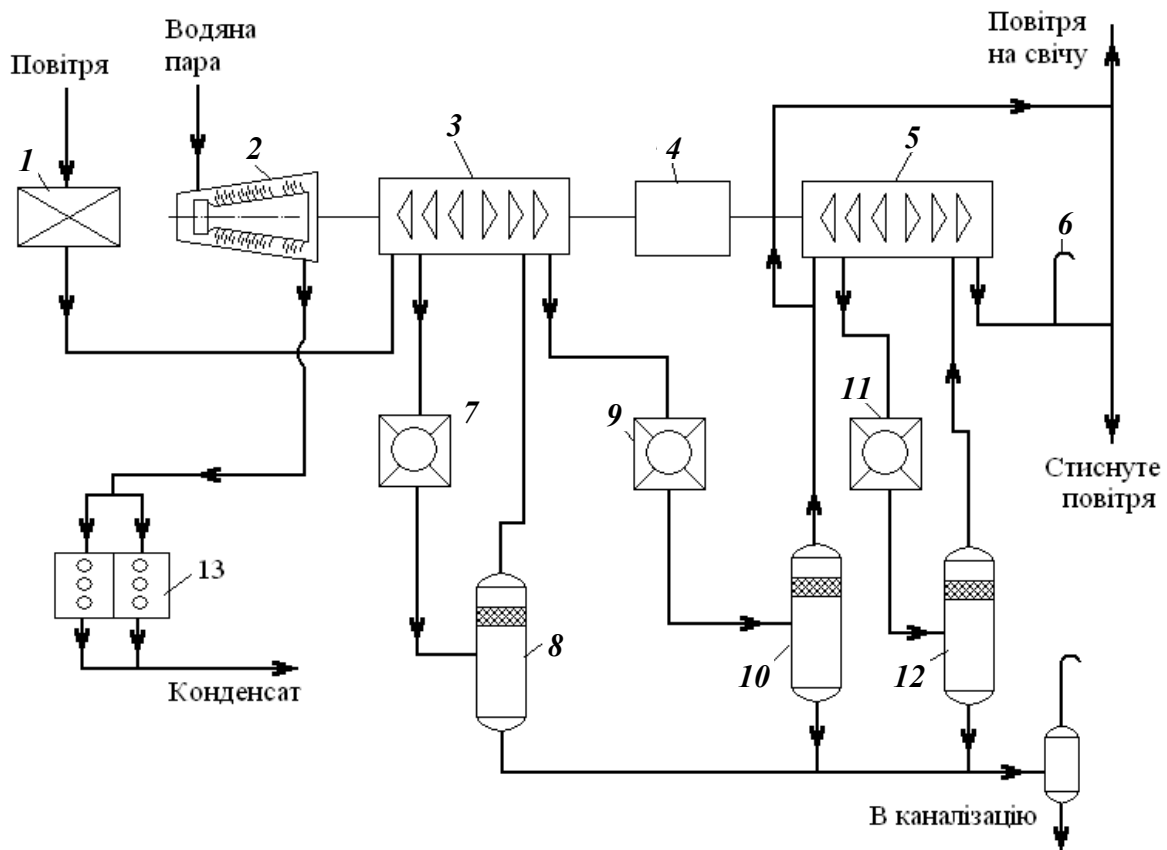


Рисунок 7.15. Схема установки для стискання повітря: 1 — фільтр; 2 — парова турбіна приводу; 3 — корпус низького тиску; 4 — редуктор; 5 — корпус високого тиску; 6 — запобіжний клапан; 7, 9, 11 — апарати повітряного охолодження; 8, 10, 12 — сепаратори; 13 — конденсатор

Повітря забирають із атмосфери, очищають від пилу в комбінованому фільтрі, звідки він надходить у компресор. Фільтр для очищення повітря облаштований приладом для ви-

міру опору. Відцентровий компресор складається із двох корпусів, у кожному з яких є по дві секції. Між корпусами встановлений підвищувальний мультиплікатор. Привід компресору здійснюється від парової конденсаційної турбіни потужністю 10260 кВт, що має один активний регулюючий ступінь і дев'ятнадцять реактивних ступенів.

Продуктивність компресора 55 000—60 000 м<sup>3</sup>/год повітря при нормальних умовах. Частота обертання ротора першого корпусу 5250 хв<sup>-1</sup>, другого — 10700 хв<sup>-1</sup>. Тиск на вході в машину 0,097 МПа, тиск нагнітання 3,6 МПа. Корпуси низького й високого тиску компресора циліндричної форми із двостороннім усмоктуванням складаються із двох секцій, по три робочих колеса в кожній. Секції розділені діафрагмами. Корпуси виготовлені з литої сталі з горизонтальним розніманням. Патрубки всмоктування й нагнітання звернені долілиць. У нижній половині корпусу є штуцери для відведення конденсату при пуску машини.

У першій секції повітря стискується до тиску близько 0,3 МПа, при цьому температура повітря досягає 175—195 °С. Стиснене після першої секції повітря надходить у холодильник з повітряним або водяним охолодженням. Площа оребреної поверхні трубок (230 шт.) повітряного холодильника становить близько 5600 м<sup>2</sup>. Вентилятор, що подає повітря на обдув холодильника, має привід від електродвигуна потужністю 22 кВт, частота обертання валу 1450 хв<sup>-1</sup>. Технічні характеристики електродвигунів вентиляторів для всіх відцентрових компресорів, описаних нижче, однакові. Для регулювання температури повітря на виході з холодильника передбачена можливість дистанційної зміни кута нахилу лопатей вентилятора.

Після холодильника повітря при 50 °С надходить у сепаратор першої секції, який являє собою вертикальний апарат висо-

тою 6,2 і діаметром 2,6 м, оснащений сепараційною насадкою з металевої сітки. У сепараторі відбувається відділення сконденсованої вологи. Загальна кількість вологи, що надходить у компресор з повітрям, залежить від відносної вологості повітря і його температури.

Після сепаратора повітря надходить у другу секцію компресора, де стискується до 0,8 МПа, нагріваючись при цьому до температури 195—215 °С. Після другої секції воно попадає в холодильник з повітряним охолодженням, поверхня охолодження якого становить 7200 м<sup>2</sup>. З холодильника повітря, охолоджене до 50 °С, надходить у сепаратор другого ступеню. Це вертикальний апарат висотою 5,3 і діаметром 2,2 м, у якому є насадка з металевої сітки. Після сепаратора другого ступеню передбачається відбір повітря на різні потреби виробництва.

У третій секції повітря стискується до 1,66 МПа, нагріваючись при цьому до 165—185 °С. Потім його направляють у холодильник повітряного охолодження з теплообмінною поверхнею 5200 м<sup>2</sup>. Охолоджене до 50 °С повітря надходить у сепаратор третьої секції, а потім у четверту секцію, де стискується до 3,66 МПа, нагріваючись до 175 °С. Із четвертої секції повітря надходить у підігрівник трубчастої печі, а потім на II ступінь конверсії метану. У всіх сепараторах передбачені сигналізація й блокування для зупинки компресора при підвищенні рівня конденсату.

При стисненні повітря необхідно виключити можливість підвищення температури на лінії нагнітання вище допустимої — для запобігання спалаху парів масла в повітрі. Для контролю температури повітря на пульті керування передбачена сигналізація.

Компресор облаштований антипомпажним захистом. Він здійснюється клапаном, що робить викид повітря в атмосферу при досягненні мінімально допустимої витрати. Продуктивність комп-

ресора регулюють у межах 80—100 % (від номінальної) зміною частоти обертання турбіни. На вихідному трубопроводі після компресора встановлені клапан і електрозасувка, які закриваються при падінні витрати повітря в конвертор метану. При закритті клапана й електрозасувки подача повітря на нагнітання припиняється й автоматично відкривається викид повітря на свічу.

У трубопровід після компресора постійно подають пару під тиском 3,7—4,2 МПа і при температурі 380 °С, що запобігає зворотному ходу гарячого газу з конвертора метану при аварійних зупинках компресора повітря. Виведена із сепараторів волога надходить у дегазатор, який являє собою вертикальний апарат з вуглецевої сталі висотою 2 і діаметром 0,8 м. Для запобігання аварій на компресорній установці передбачена система блокувань, які зупиняють машину при:

- ♣ падінні тиску мастила після регулятора тиску;
- ♣ підвищенні рівня вологи в кожному із сепараторів;
- ♣ зменшенні подачі повітря до 32500 м<sup>3</sup>/год;
- ♣ осьовому зрушенні вала кожного з роторів компресора.

### 7.11.2. Установки для стиснення природного газу

Технічні характеристики установок для стиснення природного газу агрегатів аміаку потужністю 1360 т/добу наведені в таблиці 7.9.

Природний газ надходить у компресорну установку (рисунк 7.16) із заводської мережі під тиском близько 0,8 МПа й стискується до 4,3—4,5 МПа. На вході в компресорну установку вимірюють витрату, температуру й тиск газу. На трубопроводі подачі природного газу є засувка з дистанційним керуванням.

Таблиця 7.9. Технічні характеристики установок для стиснення природного газу

Країна й фірма-виготовлювач компресора й привода		Японія, Hitachi Kawasaki і Fujie Electric (турбіна)	Росія, ВО «Невський завод»	США, Dresser- Clark і General Electric (турбіна)	Франція, Creusot- Loire	
Компресор	Тип	КНД-МCL-455 КВД-ВCL-455	Н-95-81-1	463 В5/3	КНД-РВ6В КВД-РВ7В	
	Умови всмоктування	тиск, МПа	0,8	1,0	0,7	0,7
		температура, °С	30	25	34,9	30
	Умови нагнітання	тиск, МПа	4,5	4,6	4,4	4,3
		температура, °С	148	170	123,5	164
Продуктивність, кг/год	33000	11700	10000	10350		
Привід*	Тип	К-600-2	К-4,3-40,8	-	3МС6	
	Частота обертання, хв <sup>-1</sup>	9850	11700	10000	10350	
	Потужність, кВт	3800	4300	3500	4450	
	Витрата пари при повному навантаженні, кг/год	18000	20500	-	23700	

\*турбіна парова конденсаційна

Для підтримки постійного тиску природного газу на вході в компресор у межах 0,7—0,9 МПа на лінії всмоктування компресора після засувки з дистанційним керуванням встановлюють регулятор.

У деяких схемах передбачена стабілізація температури газу на вході в компресор.

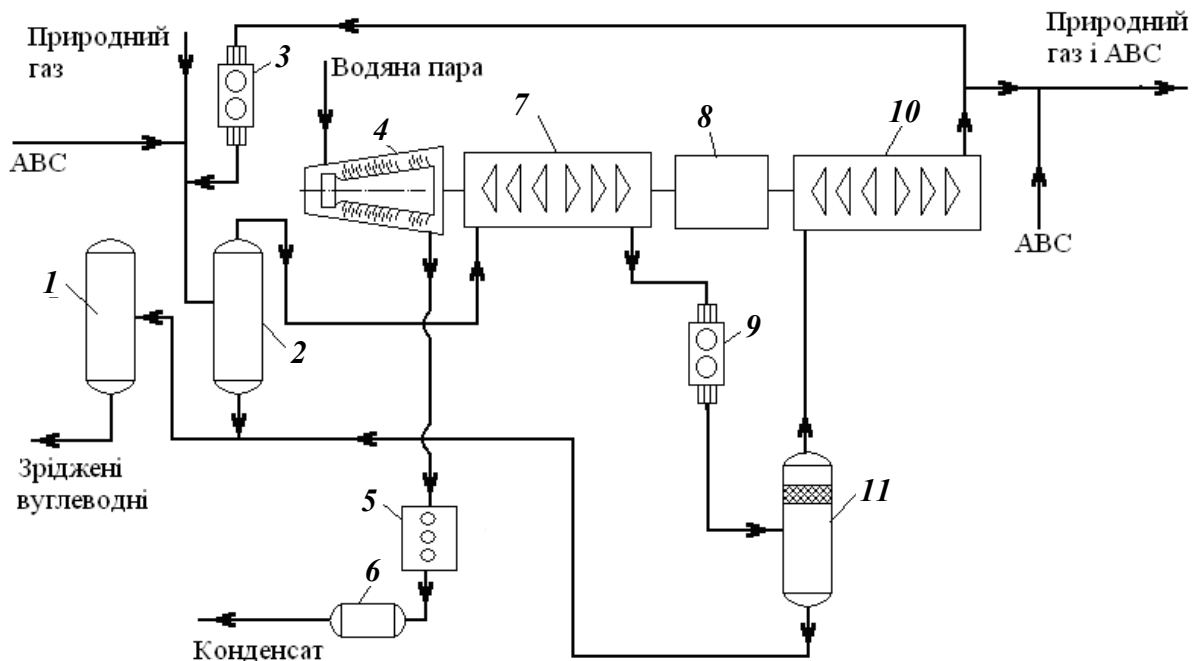


Рисунок 7.16. Схема установки для стиснення природного газу: 1 — збірник зріджених вуглеводнів; 2 — дегазатор; 3, 9 — антипомпажні клапани; 4 — турбіна; 5 — конденсатор; 6 — збірник конденсату; 7 — корпус низького тиску; 8 — редуктор; 10 — корпус високого тиску; 11 — сепаратор

До надходження в компресор природний газ проходить сепаратор (на схемі не показаний), який має висоту 5,3 і внутрішній діаметр 1,6 м. Він призначений для запобігання попадання в компресор зрідженої фракції природного газу й твердих часток. У сепараторі автоматично підтримується постійний рівень рідини. У випадку перевищення максимально допустимого рівня рідини компресор автоматично зупиняється системою блокування за рівнем. Зріджені вуглеводні виводять із сепаратора в дегазатор (вертикальний апарат висотою 5 і діаметром 1,4 м).

Найпоширенішими є двокорпусні компресори із проміжним охолодженням MCL-455 + BCL-455. Після першого корпусу газ під тиском близько 2 МПа при 140 °С надходить у повіт-

ряний холодильник, де охолоджується до 50 °С, а потім у сепаратор, звідки йде на стиснення у другий корпус компресора. Міжступеневий повітряний холодильник має вентилятор з електродвигуном. Поверхня охолодження оребрених труб холодильника дорівнює 1850 м<sup>2</sup>. Зріджені вуглеводні із сепаратора за охолоджувачем автоматично виділяються в дегазатор.

Проміжний сепаратор — вертикальний апарат з насадкою з пакетів металевої сітки має висоту 4,6 і діаметр 1,4 м. У другому корпусі компресора природний газ стискується до 4,5 МПа й нагрівається до температури близько 160 °С.

Зменшення кількості природного газу, який подається, нижче допустимого значення викликає помпаж. Для його запобігання передбачений антипомпажний захист шляхом перепуску газу з лінії нагнітання другого корпусу на лінію всмоктування першого через спеціальний холодильник. Поверхня охолодження оребрених труб холодильника 1400 м<sup>2</sup>. На лінії перепуску газу встановлено регулятор витрати. При мінімальній кількості природного газу (32 000 м<sup>3</sup>/год) подається попереджувачий сигнал.

Відпрацьована у приводній паровій турбіні пара при 70 °С надходить у конденсатори з повітряним охолодженням. Тиск пари в конденсаторі порядку 0,03 МПа, поверхня оребрених труб 12500 м<sup>2</sup>. Частота обертання електродвигуна вентилятора подачі повітря 740 і 1450 хв<sup>-1</sup>. Конденсат відсмоктується одним з насосів відцентрового типу продуктивністю 19 м<sup>3</sup>/год і потужністю 11 кВт із тиском нагнітання до 0,55 МПа.

У компресорній установці для стиснення природного газу передбачена подача в нього азотоводневої суміші. При нормальному технологічному режимі в лінію нагнітання компресора природного газу дозують азотоводневу суміш. У тих випадках, коли зупиняється компресор азотоводневої суміші, до-



зування ведуть у лінію всмоктування перед компресором природного газу. Для цієї мети є регулятор на лінії азотоводневої суміші після агрегату метанування. У цю ж лінію передбачена подача азотоводневої суміші з мережі. Тиск природного газу регулюють зміною частоти обертання турбіни.

Для запобігання аварій і поломок у компресорній установці передбачена система блокувань, яка автоматично зупиняє компресор при порушеннях як у самому компресорі, так і в системі трубопроводів і апаратів.

У компресорах природного газу застосовують два види кінцевих ущільнень: гідравлічні й механічні. Перевищення тиску ущільнювального масла над тиском газу є обов'язковим для нормальної роботи компресора. При падінні різниці тиску між ущільнювальним маслом і газом спрацьовує система блокування, і компресор зупиняється. У проточну частину компресора може попадати волога із сепаратора перед компресором і з міжступеневого сепаратора. Попадання великої кількості рідини в машину може викликати осьове зрушення ротора або ушкодження муфт чи кінця валу в місці насадки напівмуфти на вал. Система блокування спрацьовує при перевищенні допустимого рівня рідини в сепараторах.

Крім системи блокувань, що зупиняють компресор, на установці є автоматичні системи пуску резервних насосів: змащувального й ущільнювального масел, а також конденсатного.

Компресор природного газу найчастіше являє собою дво-корпусну машину із проміжним охолодженням між корпусами. Корпус низького тиску має горизонтальне рознімання. У ньому встановлені п'ять робочих коліс. Діафрагми суцільнолиті, з високоміцного чавуну. Вал ротора виготовлений з кованої сталі, поверхня його захищена дистанційними втулками з нержавіючої сталі.

У корпусі високого тиску також встановлені п'ять робочих коліс. Він виконаний з вертикальним розніманням. У нижній його-

го частині розташовані приварні патрубки ліній усмоктування й нагнітання, спрямовані долілиць. Діафрагми компресора — суцільнолиті, з високоміцного чавуну. Всі вони, крім діафрагми на лінії нагнітання, з'єднані за допомогою стяжних шпильок в один вузол, що має горизонтальне рознімання. Фіксування й скріплення половин по горизонтальному розніманню здійснюється за допомогою установочних штифтів і гвинтів. Зібраний у такий спосіб внутрішній корпус разом з ротором, що перебуває всередині, установлюють у зовнішній корпус збоку всмоктування. Надійність роботи турбокомпресорних машин багато в чому визначає працездатність агрегату аміаку в цілому. У балансі втрат робочого часу агрегату від ненадійності роботи устаткування на долю машинного обладнання доводиться від 30 % до 40 % загальних втрат. У цьому зв'язку надійність роботи машин є їхнім визначальним фактором.

Число відмов у роботі компресорних машин визначається головним чином кваліфікацією й досвідом ремонтного й обслуговуючого персоналу, загальним технічним рівнем ремонтних служб, лабораторій, організацією всієї системи експлуатації. Так, на кращих агрегатах протягом року відбувається до 3 аварійних зупинок, причому на долю машинного устаткування доводиться 1 зупинка в рік, у той час як через низьку кваліфікацію персоналу число аварійних зупинок агрегату на рік досягає 20 і більше.

Найнижча надійність відзначається в перший рік експлуатації машин, а далі вона поступово поліпшується протягом трьох—п'яти років. Надійність роботи машин залежить також від системи ремонтного обслуговування, розробки раціональних норм і правил дефектації деталей.

На машинах агрегатів аміаку впроваджують систему технічної діагностики, що дозволяє вчасно виявити ненормальнос-

ті в роботі машин. Сформований зараз ремонтний цикл зводиться до наступних двох типів ремонтів машин.

Один раз у два роки проводять великий капітальний ремонт із розбиранням машин, вийманням роторів і повною ревізією. Між цими ремонтами також з інтервалом у два роки проводять малий капітальний ремонт із меншим обсягом оглядів і дефектації. При цьому ремонті розбирають і оглядають підшипники, ущільнення, вузли регулювання, усувають виявлені недоліки в машині й у допоміжному устаткуванні. Корпуси машин, якщо немає зауважень з роботи, не розкривають. Подальше вдосконалювання ремонтної справи ставить за мету перехід на 1,5-річний інтервал між зупинками агрегату для його капітального ремонту. Скорочення часу простою агрегату в період ремонту машинного обладнання лімітується тривалістю ремонту найскладнішої машини — турбокомпресорної установки для стиснення синтезу-газу.

Час простою при плановому ремонті компресора синтез-газу на кращих комбінатах становить 300—400 год при малому капітальному ремонті і 500—600 год при повному розбиранні машини. У перший період експлуатації приблизно одна третина зупинок компресорів відбувається через пропуски газу й масла. Причинами зупинок є вихід з ладу деталей маслососів високого тиску, поломки робочих лопаток останніх ступенів приводнової парової турбіни, ушкодження підшипників і ущільнень, засолення проточної частини турбіни, корозія деталей вугільною кислотою, відкладення в проточній частині компресору вуглеамонійних солей, ослаблення посадки на валу упорних дисків. Аварії можливі через коксування масла в гідравлічних ущільненнях валу. Позапланові зупинки відбуваються також через ослаблення кріплення заклепок робочих коліс.

Компресорні установки природного газу виходять із ладу через абразивне зношування робочих коліс піском, що вноситься із вхідного трубопроводу разом з газом. При застосуванні торцевих ущільнень валу аварійні зупинки відбуваються через їхню поломку або зношування. Вихід з ладу привідних парових турбін може бути через поломки робочих лопаток, через ушкодження підшипників.

Повітряні машини виходять із ладу через осьові зрушення, найчастіше ротора високого тиску, через ушкодження підшипників. Зношування лабіринтових ущільнень корпусу високого тиску є причиною підвищеного осьового навантаження на ротор і перегріву упорного підшипника.

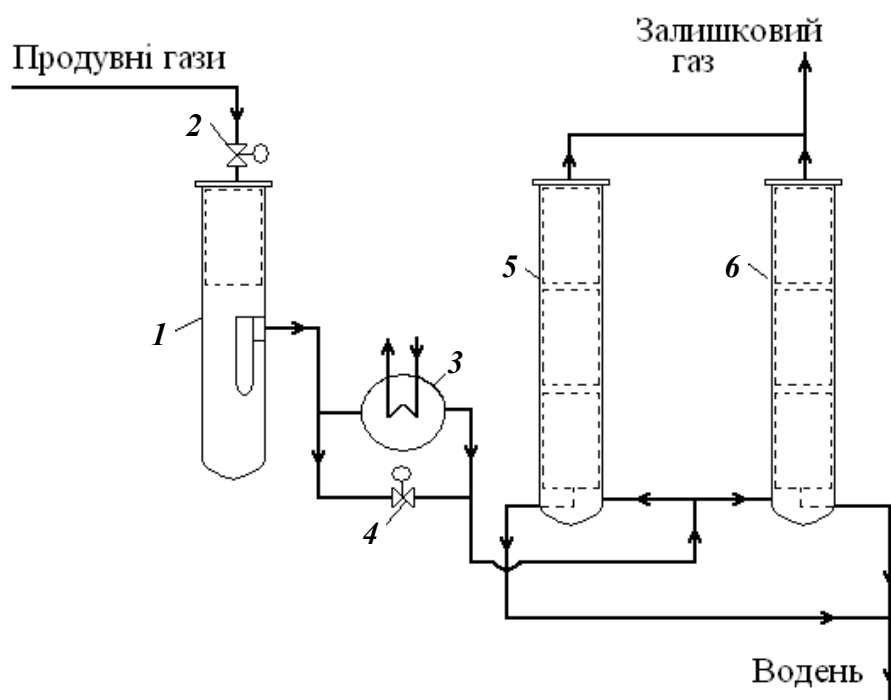
Корозійне розтріскування металу робочих коліс на корпусі високого тиску повітряного компресору відбувається при потраплянні води оборотного циклу з водяного охолоджувача після першої секції стиснення.

## **7.12. ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ПРОДУВНИХ ГАЗІВ**

Для зменшення втрат водню в агрегатах синтезу аміаку розроблена сучасна технологія виділення його з продувних газів. Відповідна схема мембранної установки виділення водню з продувних газів показана на рисунку 7.17.

Продувні гази надходять на установку через регулятор витрат 2 і проходять фільтр-відділювач, в якому затримується аміак. У фільтрі-відділювачі 1 контролюється рівень і рідина виводиться з нього в міру накопичення. З фільтра-відділювача газ надходить у трубний простір парового підігрівника 3, де нагрівається парою до температури 85 °С. Частина газу проходить по байпасній лінії із засувкою 4, за допомогою якої регулюєть-

ся температура в роздільниках. З підігрівника продувні газу надходять на мембранні роздільники 5 і 6. У мембранних роздільниках газ проходить усередині мембран, через які водень проникає на периферію, звідкіля виводиться зі споду роздільників за межі установки. Далі водень використовується в циклі синтезу аміаку. Залишковий газ відмивається від аміаку і використовується, як правило, в якості палива в печі первинного риформінгу.



*Рисунок 7.17.* Схема мембранної установки виділення водню з продувних газів: 1 — фільтр-відділювач рідини; 2 — регулятор витрат; 3 — паровий підігрівач; 4 — засувка на байпасній лінії; 5, 6 — мембранні модулі-роздільники

### 7.13. КОНТРОЛЬ І АВТОМАТИЗАЦІЯ

Вищим рівнем автоматизації характеризується агрегат синтезу аміаку, що працює за енерготехнологічною схемою, потужністю 1360 т/добу.

Відповідно до розробленої системи автоматизованого керування виробництвом — АСКВ управління всіма стадіями виробництва, у тому числі і синтезу аміаку, ведуть з центрального пункту керування. В центральному пункті контролю розміщені прилади, що реєструють найважливіші параметри процесу. Ряд технологічних показників реєструється періодично за допомогою керуючої обчислювальної машини. На всіх потоках, що впливають на хід технологічного процесу, встановлені автоматичні регулятори, що підтримують задані значення витрат, тисків, температур, рівнів і ін. Оператор із центрального пункту контролю дистанційно може змінити будь-який регульований параметр. За допомогою мнемосхеми і світлового табло указуються відхилення параметрів від заданих значень, що дозволяє оператору прийняти необхідні рішення.

Для забезпечення надійності мається система блокувань і аварійного захисту. Так, наприклад, при відключенні електроенергії запірні регулюючі клапани переводяться в положення, що допомагає запобігти аварії.

Найважливіші вузли автоматичного регулювання показані на рисунку 7.8. Склад свіжого газу і його кількість залежать від роботи попереднього агрегату. Спочатку, коли каталізатор зберігає високу активність, азотоводнева суміш переробляється в аміак при тиску нижче проектного. В міру старіння каталізатору тиск зростає до проектного і далі продуктивність колони синтезу при цьому тиску буде знижуватися.

Найважливішим об'єктом регулювання є підтримка оптимальних температур у каталізаторній зоні. За допомогою ре-

гулятора  $P_1$  встановленого на байпасній лінії, стабілізується температура на вході в колону синтезу (185—190 °С). Регулятори  $P_2$ ,  $P'_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$  і  $P_5$  підтримують на оптимальному рівні температуру газу на вході в кожний з чотирьох шарів каталізатору. Рівні зрідженого аміаку в сепараторі, конденсаційній колоні й у міжтрубному просторі випарника підтримуються на заданому значенні автоматично за допомогою регулятора  $P_6$ , встановленого на трубопроводі зрідженого аміаку, що подається у випарник, з корекцією по температурі циркуляційного газу після випарника і за допомогою регуляторів  $P_8$  і  $P_7$ , встановлених на виході зрідженого аміаку із сепаратора і конденсаційної колони. У випадку спорожнювання сепаратора і сепараційної частини конденсаційної колони газ високого тиску може прорватися в збірники зрідженого аміаку й в аміачні комунікації, не розраховані на ці тиски, тому передбачено сигналізацію передмінімуму й аварійну сигналізацію при досягненні мінімального рівня зрідженого аміаку. Використовується також захисне блокування, що спрацьовує при досягненні мінімального рівня зрідженого  $\text{NH}_3$  у цих апаратах із включенням відтиначів на лінії виходу зрідженого аміаку з них.

При досягненні максимального рівня зрідженого аміаку в сепараторі або в конденсаційній колоні для виключення гідравлічного удару в результаті перекидання зрідженого аміаку в лінії газу високого тиску передбачений спуск зрідженого аміаку резервною лінією, де відкриваються відтиначі. Для більшої надійності цих вузлів регулювання встановлюють по два датчики і по два регулюючі і відтинаючі клапани.

Для захисту циркуляційного колеса від можливого гідравлічного удару при потраплянні в азотоводневий компресор зрідженого аміаку встановлене захисне блокування, при дії якого, у випадку переповнення сепаратора зрідженим аміаком, компресор зупиняється.

У збірнику зрідженого аміаку за допомогою регулятора  $P_9$ , що змінює подачу аміаку на склад, регулюється рівень, а допомогою регулятора  $P_{11}$  регулюється тиск на лінії подачі танкових газів в апарати уловлювань аміаку. Щоб уникнути переповнення збірника рідким аміаком при максимальному рівні в ньому рідини регулятор  $P_{10}$  передає аміак в аварійне сховище складу.

На установці уловлювання аміаку з танкових і продувних газів регулювання рівнів зрідженого аміаку в конденсаційній колоні, у сепараторі й у випарниках, а також захисні блокування і сигналізація аналогічні описаним вище для основної установки.

Для підтримки в циркуляційному газі бажаної концентрації інертних домішок після конденсаційної колони продувних газів установлений регулятор витрати. Безупинно за допомогою газоаналізаторів ведеться контроль за вмістом  $H_2$ ,  $CO$  і  $CO_2$  у свіжому газі;  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  і  $Ar$  — у газі перед колоною синтезу і за вмістом  $NH_3$  — у газовому потоці після колони. Також безупинно контролюється перепад тиску в колоні синтезу і підігрівнику води. Якщо він досягає 1,9 МПа, що набагато перевищує норму, то подається сигнал, і компресор зупиняється. Аналітичним контролем установлюється відсутність водню в газоподібному аміаку після випарника й аміаку у воді після підігрівника води. Це свідчить про те, що потрапляння газу високого тиску в ці середовища немає.

При роботі пускового підігрівника спрацьовує сигналізація у випадку загасання полум'я в пальниках або підвищення температури стінки змішувачів вище допустимої. Якщо температура корпусу колони синтезу перевищить допустиму, то також подається сигнал.



## 7.14. ОХОРОНА ПРАЦІ

У виробництві аміаку використовують горючі і токсичні речовини. Горючі речовини з повітрям і киснем утворюють вибухонебезпечні суміші, тому виробництво аміаку відноситься до категорії пожежо- і вибухонебезпечних.

**Метан** (і інші насичені вуглеводні) — безбарвний горючий газ без запаху. Межі вибуховості з повітрям 4,9—15,4 об. %, з киснем — 59—61 об. %. Температура самозапалювання 537 °С. У великих концентраціях має наркотичну дію.

**Водень** — безбарвний горючий газ без запаху. З повітрям і киснем утворює вибухонебезпечні суміші. Межі вибуховості з повітрям 4,1—74,2 % об., з киснем — 4,5—95,0 % об. Температура самозапалювання 510 °С. Суміш  $H_2$  і  $O_2$  об'ємним співвідношенням 2:1 називається гримучим газом. Токсичної дії на організм практично не має. При роботі в атмосфері з високим вмістом водню (концентрація кисню не більш 16 %) застосовують ізолюючі протигази (кисневі або шлангові).

**Кисень** — безбарвний негорючий, але активно підтримуючий горіння, газ без запаху. З горючими газами, парами горючих рідин утворює вибухонебезпечні суміші. Одяг, насичений газоподібним киснем, запалюється від будь-якого джерела вогню, а промаслений одяг у середовищі кисню самозаймається. Рідинний кисень надзвичайно небезпечний, тому що при контакті з органічними речовинами утворює вибухонебезпечні суміші.

**Оксид вуглецю (II)** — безбарвний горючий газ без запаху; утворює стійкі сполуки з гемоглобіном крові, при цьому кров утрачає здатність поглинати кисень, з'являється кисневе голодування, а потім задуха. Межі вибуховості з повітрям 12,5—74,0 % об., з киснем — 15,5—94,0 % об.; температура

самозапалювання 610 °С. Для роботи в атмосфері, що містить СО, застосовують фільтруючий протигаз марки СО.

**Аміак** — безбарвний горючий газ, має різкий запах, токсичний, викликає гостре роздратування і набряк слизоватих оболонок, ядуху. При потраплянні на шкіру зріджений аміак викликає опіки. Межі вибуховості з повітрям 15—28 % об., з киснем — 15—79 % об. Температура самозапалювання 650 °С. Застосовується фільтруючий протигаз марки КД або М.

**Моноетаноламін** — безбарвна масляниста горюча рідина з запахом аміаку. Пари аміну утворюють з повітрям і киснем вибухонебезпечні суміші, при потраплянні на шкіру викликають її подразнення; небезпечне потраплення етаноламінів в очі. При роботі необхідно користуватися гумовими рукавичками, фартухом і окулярами.

Застосування високих тисків і температур збільшує можливість появи нещільностей в устаткуванні і потраплення реакційних газів у виробничі приміщення.

Більшість будівель і споруд цього виробництва за ступенем пожежонебезпеки віднесено до категорії А, а за класифікацією вибухонебезпечних приміщень і зовнішніх установок до класу В-1а і В-1г.

До роботи у виробництві аміаку допускається спеціально підготовлений персонал після перевірки знань робочих інструкцій і інструкцій з техніки безпеки, промислової санітарії і протипожежних заходів. Персонал повинний уміти надати першу допомогу при отруєннях і враженнях електричним струмом. Працювати дозволяється лише на справно діючому устаткуванні, оснащеному правильно відрегульованими системами КВП і автоматизації, системами сигналізації і блокування, а також усіма запобіжними пристроями.

Не дозволяється виконувати ремонт машин і передач на ходу, а також обтирати і змащувати частини, що рухаються, при відсутності пристосувань, які забезпечують безпеку цих операцій. Усі частини устаткування, що рухаються і обертаються, повинні мати огороження. Електродвигуни, машини, апарати і комунікації, на яких можливе нагромадження статичної електрики, повинні бути заземлені. Легкозаймисті речовини (масла, обтиральні матеріали й ін.) повинні зберігатися в спеціально відведених місцях, в особливій тарі й у кількостях, що не перевищують установлені.

Усі працюючі на установці повинні мати фільтруючі протигази. Ремонт комунікацій з рідким аміаком, а також наповнення залізничних і автомобільних цистерн рідким аміаком і водним аміаком повинні проводитися персоналом, одягненим у захисні костюми, гумові чоботи і рукавички, і в протигазах.

### **7.15. ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНІ ПОКАЗНИКИ**

Техніко-економічні показники роботи високопродуктивних агрегатів потужністю 1360 т/добу свідчать про їх високу економічну ефективність. Так, витрати сировини та енергоресурсів в перерахунку на природний газ на 20 % нижчі, собівартість аміаку на 18,4 % нижча, а продуктивність праці — в 2,14 разів більша, ніж на агрегатах потужністю 600 т/добу.

Подальший прогрес у виробництві аміаку пов'язаний насамперед з удосконаленням енерготехнологічних схем, поліпшенням властивостей каталізаторів, використанням більш високоінтенсивного тепло- і масо-обмінного обладнання, нових машин, систем автоматички, а також із збільшенням потужності агрегатів. Це повинно сприяти економії паливно-енергетичних

ресурсів, зниженню металоємності, підвищенню надійності роботи і продуктивності праці.

Нижче наведені видаткові коефіцієнти на 1 т аміаку (по стадії синтезу аміаку):

Азотоводнева суміш, м<sup>3</sup> 2800

Каталізатор, кг 0,1

Енергія пари, кВт·год 50

Видаткові коефіцієнти на виробництво 1 т аміаку в агрегаті потужністю 1360 т/добу:

Природний газ, м<sup>3</sup> 1090

Електроенергія, кВт·год 65

Знесолена вода, м<sup>3</sup> 6,2

За іншими даними, основні енергоматеріальні витрати на 1 т аміаку наведені в таблиці 7.10.

*Таблиця 7.10. Основні енергоматеріальні витрати на 1 т аміаку*

Показники	Агрегат і витрати на 1 т аміаку		
	1360	1360	600
Потужність агрегату, т/добу	1360	1360	600
Обладнання агрегату	Вітчизняне		
Тип агрегату	1	2	—
Природний газ ( $Q=37$ мДж/м <sup>3</sup> ), м <sup>3</sup>	1063	1050	1019
Електроенергія, кВт·год	116	78	728
Вода, м <sup>3</sup>			
охладжуюча	99	139	300
для котлів	6,39	5,38	2,42
Пара, т			
витрата	—	—	0,67
відхід	0,55	0,39	1,42

В умовах росту ціни на природний газ оцінка аміачних агрегатів і видаткові коефіцієнти можуть дещо змінитись. З врахуванням світових тенденцій енергозбереження та крупнотонажності конкурентоздатність агрегатів з парокисневою кон-версією може збільшитися.

## Питання для самоперевірки

1. Які марки аміаку потрібні для народного господарства?
2. Надати характеристики та оцінити запаси сировини для виробництва аміаку.
3. Як визначають константу рівноваги реакції утворення аміаку з азоту та водню?
4. Який вигляд має графічна залежність виходу аміаку від часу контактування азоту з воднем?
5. Тепловий ефект утворення аміаку позитивний чи негативний?
6. Від чого залежить витрата енергії на виробництво аміаку?
7. Яким чином впливають на процес виробництва аміаку домішки, які містяться в сировині?
8. Які каталізатори застосовують у виробництві аміаку?
9. Чому необхідно відновлювати каталізатор синтезу аміаку?
10. Яким чином виводять синтезований аміак із реакційної суміші?
11. Які параметри технологічного процесу синтезу аміаку вважаються оптимальними?
12. Як розрізняють системи установок виробництва аміаку?
13. Порівняйте переваги та недоліки різних систем виробництва аміаку.
14. Які стадії є основними в сучасних агрегатах виробництва синтетичного аміаку?
15. Опишіть технологічну схему агрегату синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу.

16. Як виділяють аміак із продувних газів?
17. З яких основних частин складається реактор синтезу аміаку?
18. З якого матеріалу виготовлений корпус колони синтезу аміаку?
19. Як рухаються газові потоки в колоні синтезу аміаку?
20. Який устрій має конденсаційна колона?
21. Для чого призначений газовий підігрівник?
22. Який видатковий коефіцієнт з природного газу у виробництві синтетичного аміаку?

## 8. ВИРОБНИЦТВО ГАЗІВ ІЗ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН

### 8.1. ГАЗИФІКАЦІЯ ПАЛИВА

Газифікація — високотемпературний гетерогенний процес часткового окиснення органічних компонентів твердого палива з одержанням суміші газів  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  та  $CO_2$ .

Ці гази використовують як штучне газоподібне паливо або сировину (синтез-газ, газ-відновник) хімічних та металургійних виробництв.

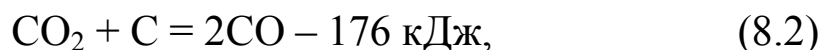
Газифікації можна піддавати кам'яне та деревне вугілля, торф, напівкокс, нафтові залишки, в тому числі з високим вмістом сірки, нафтовий кокс. Викликає інтерес газифікація деревини, відходів деревообробки — кори, тирси, стружки тощо, побутових відходів, які містять багато вуглецю. Для газифікації потрібен кисень. Тому доцільно установки газифікації комбінувати з установками розділення повітря.

Газифікація поділяється на каталітичну і некаталітичну.

Для газифікації твердого палива як реагенти застосовують повітря, водяну пару, суміші водяної пари з повітрям або киснем. Відповідно розрізняють повітряне, парове, повітряно-парове та киснево-парове дуття, внаслідок чого одержують так звані генераторні (тобто ті, що утворилися) гази: повітряний, водяний тощо.

#### 8.1.1. Теоретичні основи газифікації палива

Повітряний газ утворюється внаслідок взаємодії вуглецю палива з киснем повітря за такими основними послідовними реакціями:



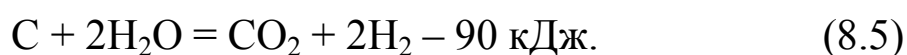
або сумарною реакцією:



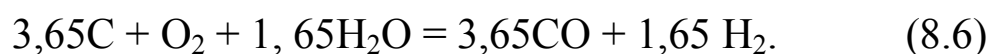
Водяний газ як продукт взаємодії вуглецю з водяною парою утворюється за реакцією



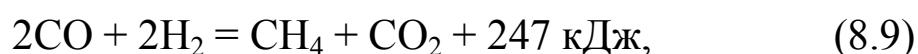
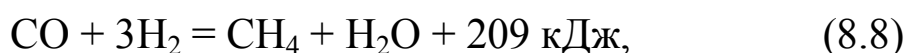
Перебіг побічних реакцій призводить до утворення  $\text{CO}_2$ :



Генераторні газы одержують за реакціями взаємодії вуглецю з киснем і водяною парою. Сумарне рівняння процесу має такий вигляд:



У процесах газифікації також відбувається утворення метану



та його окиснення



Залежність рівноважного складу водяного газу від температури надано на рисунку 8.1. Видно, що з ростом температури в газі підвищується вміст  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$  в той час як вміст  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  і  $\text{H}_2\text{O}$  зменшується. При температурі вище за  $1200^\circ\text{C}$  в складі газу залишаються в основному  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$ . Однак, висока температура призводить до збільшення витрат палива на процес газифікації. Крім того, для високотемпературних процесів



необхідно застосовувати вогнетривкі матеріали, що призводить до зростання капітальних витрат.

Швидкість процесу газифікації твердого палива  $V$ ,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  визначається за рівнянням

$$V = K \cdot C^n \cdot S, \quad (8.11)$$

де  $K$  — константа швидкості процесу,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $C$  — концентрація реагуючого газу на поверхні вуглецевого матеріалу,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $n$  — показник ступеня концентраційної залежності,  $S$  — питома поверхня вуглецевого матеріалу,  $\text{м}^2/\text{кг}$ . В спеціальній літературі можна знайти багато інших кінетичних рівнянь для опису процесу газифікації різних копалин.

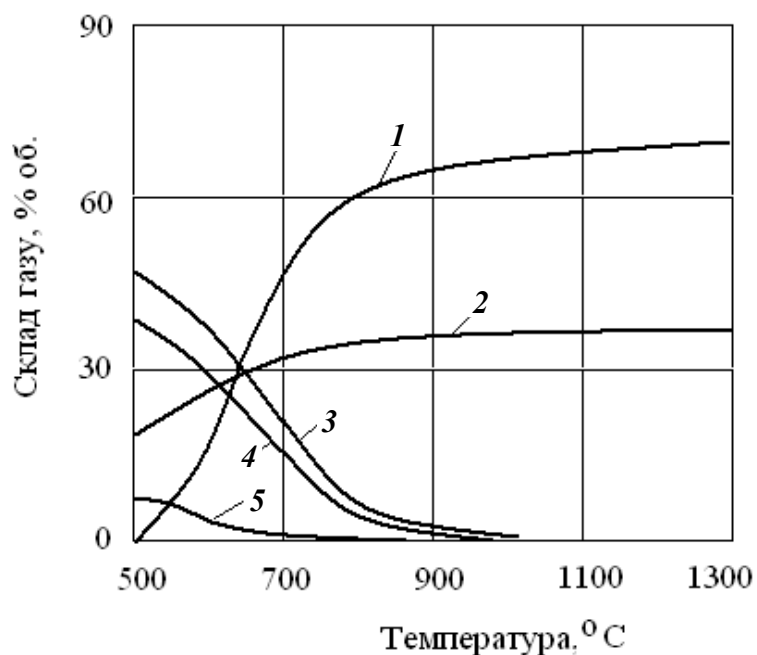


Рисунок 8.1. Залежність рівноважного складу водяного газу при газифікації твердого палива від температури при співвідношенні  $\text{C}:\text{H}:\text{O} = 1:1:1$  і атмосферному тиску: 1 —  $\text{CO}$ , 2 —  $\text{H}_2$ , 3 —  $\text{CO}_2$ , 4 —  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 —  $\text{CH}_4$

Характеристики деяких видів генераторних газів наведено у таблиці 8.1.

**Таблиця 8.1. Характеристики генераторних газів, одержаних під час газифікації кам'яного напівкоксу під тиском**

Вид дуття	Склад газу, % об.					Вихід газу, м <sup>3</sup> /кг	Теплота згоряння, кДж/м <sup>3</sup>
	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>		
Повітряне	30	5	1	4	60	5,4	4950
Парове	36	50	-	8	6	3,7	10000
Повітряно-парове	30	16	2	4	48	4,6	6300
Киснево-парове	66	31	1	1	1	2,7	9850

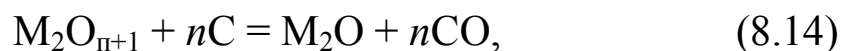
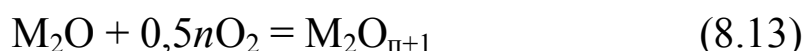
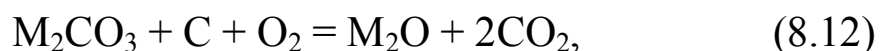
Твердий залишок газифікації (шлак) складається з мінеральних речовин, які входили до складу палива.

Газифікація є складним гетерогенним процесом, який охоплює як екзотермічні, так і ендотермічні елементарні стадії. Цей процес відбувається через стадію хемосорбції реагентів і утворення поверхневих комплексів, які надалі розпадаються з виділенням продуктів реакції.

Залежно від умов реалізації процесу його швидкість лімітується або дифузиею газоподібних учасників реакцій (вихідних і продуктів), або хімічною взаємодією. Газифікація є процесом з нестационарним температурним режимом. Тому процес інтенсифікують методами, що дають змогу пришвидчити як дифузійні явища, так і хімічні реакції. Зокрема для збільшення швидкостей реакцій газифікацію здійснюють при температурі 1000—1100 °С під тиском до 10 МПа та із застосуванням чистих реагентів (як наприклад, в киснево-паровому дутті). Дифузійні стадії інтенсифікуються збільшенням швидкості потоку

газоподібних реагентів, забезпеченням максимальної поверхні контакту фаз. Для цього використовують реактори-газифікатори з перемішувальними пристроями або апарати з псевдозрідженим шаром. Ці апарати дають змогу практично повністю усунути спікання, яке призводить до зменшення поверхні контакту фаз.

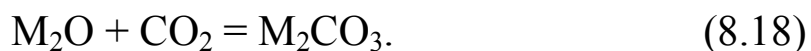
Механізм перетворень під час взаємодії вуглецю з киснем, воднем,  $\text{CO}_2$  за присутності каталізаторів пояснюють утворенням проміжних сполук — оксидів, пероксидів і гідроксидів лужних і лужноземельних металів. Наприклад, реакції вуглецю з киснем зображають такою системою реакцій (М — метал):



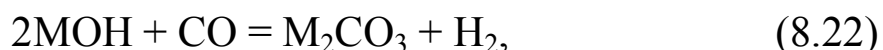
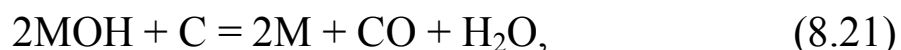
або сумарно:



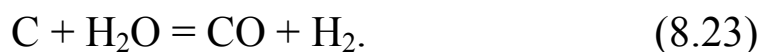
Термодинамічно можливими є також такі процеси:



Взаємодія вуглецю з водяною парою за присутності каталізаторів відбувається за такими реакціями:



тобто можливо описати сумарною реакцією



Застосування каталізаторів дає змогу істотно пришвидшити газифікацію твердого палива. Ефективними каталізаторами газифікації є хлориди і карбонати натрію або калію. Суттєво зростає швидкість процесу за присутності оксидів кальцію, заліза, магнію, цинку; високу каталітичну активність щодо взаємодії вуглецю з водяною паром виявляють залізо, кобальт, нікель у вигляді вільних металів.

Наразі каталітичну газифікацію в промисловості практично не застосовують, але вона вважається перспективною, зокрема, за умов її реалізації у малопотужних установках.

### 8.1.2. Технологічна схема газифікації вугілля

На рисунку 8.2 представлено технологічну схему установки парокисневої газифікації водо-вугільної пульпи Тексако в потоці, який рухається.

За цією схемою вугілля і воду подають на млин 1 для отримання водно-вугільної пульпи, яка далі додатково змішується з водою у змішувачі 2. Цю пульпу подають через форсунку насосом високого тиску 3 в газогенератор 4. Співвідношення вугілля:вода складає від 1:0,8 до 1:1,5 залежно від якості вугілля. В газогенераторі до пульпи додається кисень і процес газифікації відбувається в рухомому потоці. Генераторний газ і шлак, які утворюються при взаємодії кисню з вугіллям, потрапляють в радіантний холодильник-гранулятор 5.

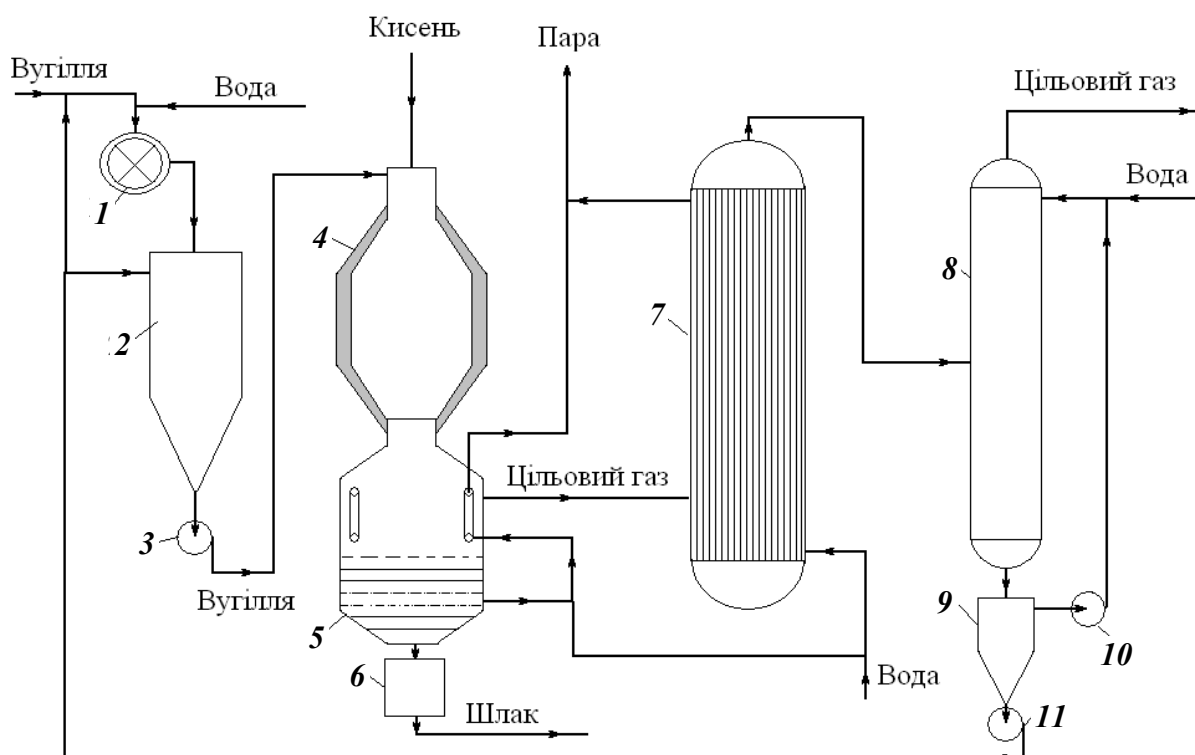


Рисунок 8.2. Технологічна схема установки газифікації вугілля Тексако: 1 — млин для помелу вугілля; 2 — змішувач для отримання вугільної пульпи; 3 — насос високого тиску для вугільної пульпи; 4 — газогенератор; 5 — радіантний холодильник-гранулятор шлаку; 6 — бункер для шлаку; 7 — котел-утилізатор; 8 — скруббер; 9 — згущувач (відстійник) для палива, що виноситься газом; 10 — насос для води; 11 — насос для палива, що виноситься газом

Шлакові гранули виводять із системи в бункер 6, а генераторний газ подають в котел-утилізатор 7 для утилізації тепла газифікації шляхом одержання водяної пари високого тиску. Цільовий генераторний газ містить в собі частки палива і шлаку, які відокремлюють в скруббері 8 за рахунок зрошування газового потоку водою. Тверда фаза із скрубера 8 передається в згущувач 9, звідки насосом 11 додається в потік свіжого вугілля або в змішувач 2. Надлишкова вода зі згущувача 9 повертається в скруббер 8 за допомогою насосу 10.

### 8.1.3. Обладнання газогенераторних установок

Газифікацію твердих палив здійснюють у реакторах, які називаються газогенераторами. Основні конструктивно-технологічні типи реакторів газогенераторів наведені на рисунку 8.3. Конструктивно вони схожі на печі, зокрема шахтні або киплячого шару (КШ).

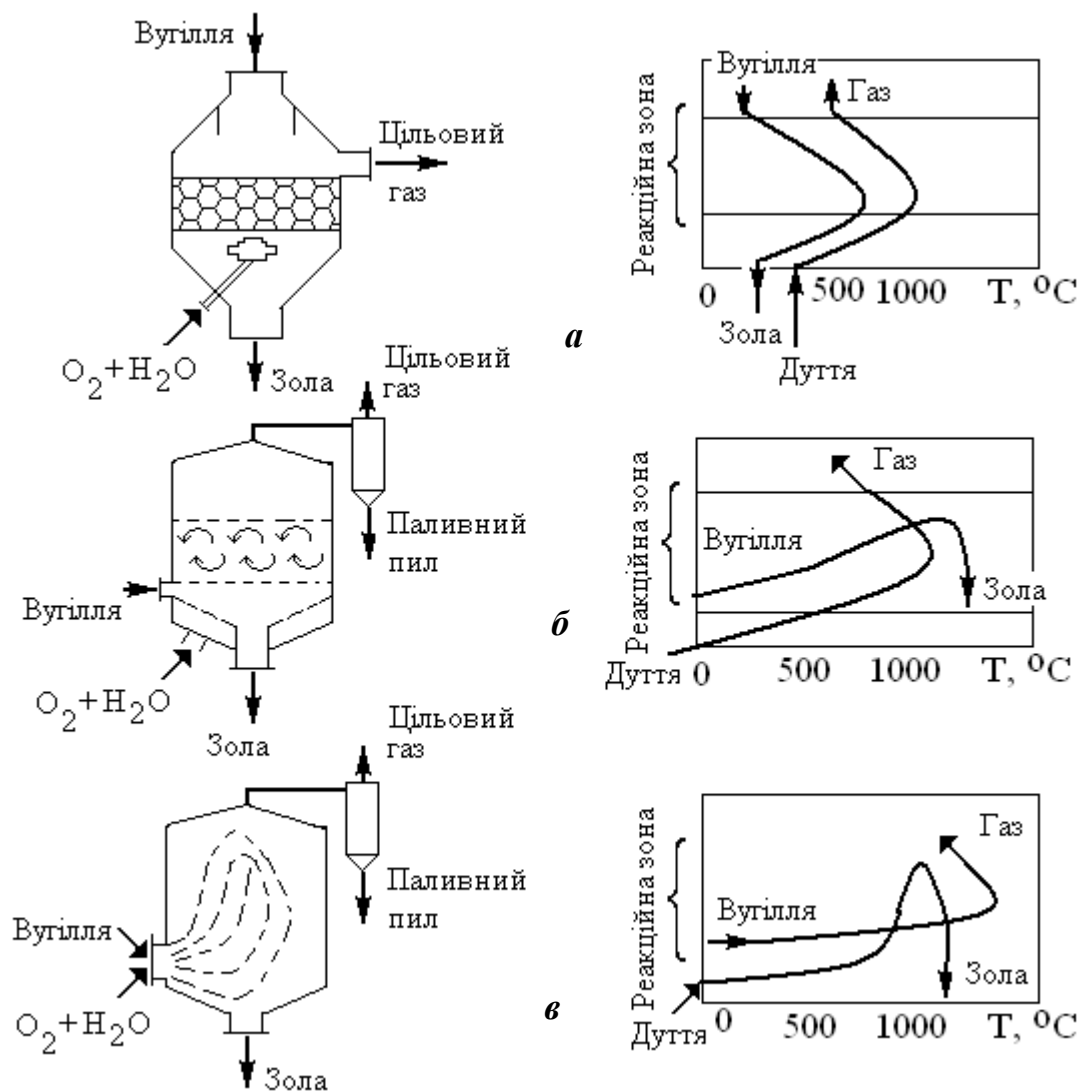


Рисунок 8.3. Основні типи газогенераторів і графіки зміни температури реагентів по висоті реакційної зони: *а* — фіксований нерухомий шар; *б* — псевдозріджений шар (винесення паливного пилу досягає 10—20 % від початкового вуглецю); *в* — в аерозольному потоці (винесення досягає 5 %)

Газогенератор шахтного типу з фільтрувальним шаром твердого палива зображений на рисунку 8.4. Газогенератор — це вертикальний апарат циліндричної форми, футерований зсередини вогнетривкою цеглою. Завантаження апарату твердим паливом у вигляді грудок здійснюється через завантажувальну коробку 1, яка розташована у верхній частині газогенератора (при опущеному конусі затвора 2). Поступово після перетворення нижніх шарів палива у газоподібні продукти, верхні шари палива переміщуються шахтою донизу, а назустріч паливу через колосники 4 надходить дуттьовий газ.

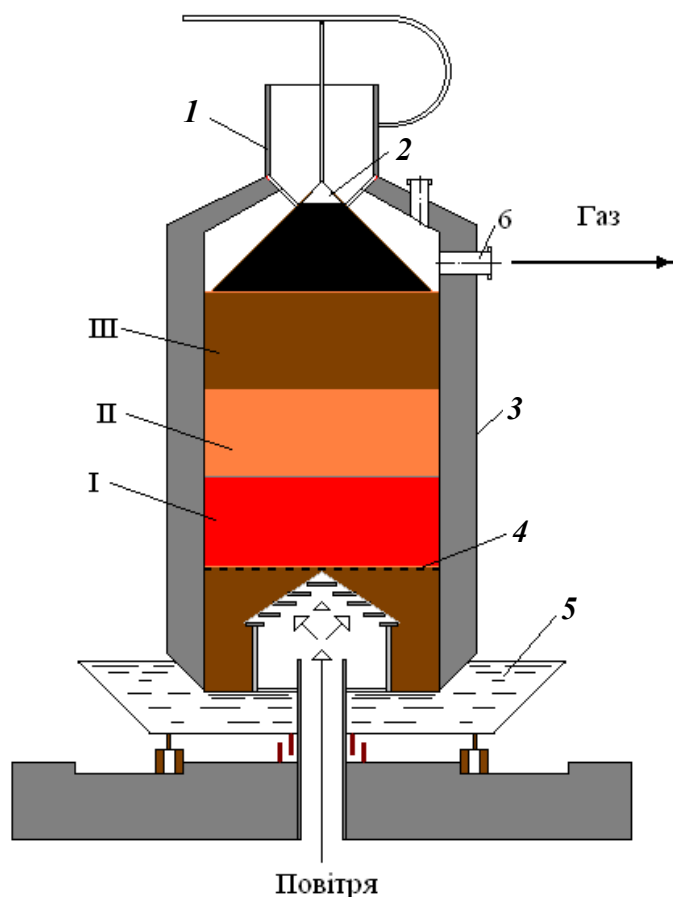


Рисунок 8.4. Схема газогенератора шахтного типу: 1 — завантажувальна коробка; 2 — конус затвора; 3 — шахта; 4 — колосники; 5 — чаша; 6 — вихідний патрубок; зони: І — газифікації; ІІ — сухої перегонки; ІІІ — сушіння

Рух палива донизу здійснюється через три зони, у яких відбуваються специфічні процеси. У верхній зоні ІІІ паливо, яке завантажили в апарат, підсушується гарячим генераторним газом і переміщується у другу зону — сухої перегонки, де відбувається подальше нагрівання маси внаслідок протитечійного руху генераторного газу до температур, за яких відбувається видалення летких компонентів. У нижній зоні нагріте тверде паливо взаємодіє з компонентами дуттєвого газу. Саме тут утворюються генераторні гази, які рухаються вгору через шар твердого палива і виводяться через патрубок 6. Шлаки як побічні продукти газифікації й надалі переміщуються донизу і через чашу 5, заповнену водою, яка відіграє роль гідрозатвору, виводяться з газогенератора. Свіжий дуттєвий газ вводиться в апарат знизу через колосники. Внаслідок проходження через шлак дуттєвий газ нагрівається, а шлак — охолоджується.

Для збільшення швидкості газифікації процес здійснюють в умовах підвищеного тиску. Конструкція таких газогенераторів є складнішою, ніж шахтних, що пов'язане з необхідністю забезпечення його герметичності.

Одним із перспективних методів газифікації твердого палива є підземна газифікація кам'яного вугілля. Цей метод дозволяє використовувати вугільні родовища не тільки для отримання газових сумішей, а й для одержання теплоти та електроенергії. Він має також переваги і з екологічної точки зору. Але підземна газифікація вугілля знаходиться у залежності від геологічних і гідрогеологічних особливостей залягання кам'яного вугілля. Тому дуже важко досягти на одному родовищі технічні показники, які отримані на іншому. Навіть на одному родовищі постійно змінюються умови газифікації. Тому при газифікації отримати стійкий процес із постійним складом газової суміші дуже складно. Необхідна розробка такої наукової концепції



підземної газифікації, яка б дозволяла отримувати стійкі результати. Заслуговує уваги ідея включення в процес декількох родовищ кам'яного вугілля, які б усереднювали склад кінцевого газу, що направляється споживачеві, наприклад тепловій електростанції для вироблення теплоти і електроенергії або хімічному комбінату для синтезу аміаку і метанолу.

Перелік основних стадій підземної газифікації кам'яного вугілля можна звести до наступного:

1. Буріння похило-горизонтальних свердловин для підводу дуття і відводу отриманого паливного газу в мережу.

2. Створення у вугільному пласті між цими свердловинами реакційних каналів шляхом пропалювання вугільного пласта.

3. Газифікація вугільного пласта нагнітанням дуття у вхідні канали і відвід отриманого газу з відповідних каналів. При цьому зола вугілля, яка може вміщувати природні радіоактивні нукліди, залишається під землею.

4. Очистка газу.

## 8.2. РОЗДІЛЕННЯ КОКСОВОГО ГАЗУ З МЕТОЮ ОТРИМАННЯ АЗОТНО-ВОДНЕВОЇ СУМІШІ

При коксуванні кам'яного вугілля утворюється значна кількість газів, які містять ряд цінних хімічних речовин, зокрема, азот і водень, що необхідні для синтезу аміаку, метанолу і ін. Середній склад коксового газу надано в таблиці 8.2.

Таблиця 8.2. Середній склад коксового газу, % об.

Компонент	Кількість	Компонент	Кількість
H <sub>2</sub>	61,4	CH <sub>4</sub>	23,9
N <sub>2</sub>	4,1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,3
CO	6,2	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	2,5

Видно, що коксовий газ містить значну кількість водню, CO, вуглеводнів та азоту. Крім того, коксовий газ містить домішки сірководню, двооксиду вуглецю і ряд інших компонентів (таблиця 8.3).

Таблиця 8.3. Домішки, які містяться в коксовому газі, см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>

Компоненти	Кількість	Компоненти	Кількість
H <sub>2</sub> S	1,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	200
CO <sub>2</sub>	10,0	NO	0,025
HCN	Сліди	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1000

Домішки необхідно видалити з коксового газу, якщо його використовувати як сировину для синтезу аміаку. Крім того, в коксовому газі можлива присутність деяких високомолекулярних органічних сполук (нафталін, смолисті речовини), які також необхідно видалити.

Для очищення коксового газу на коксохімічних підприємствах застосовують агрегати, принцип дії яких базується на методі глибокого охолодження. Такий метод дозволяє сконденсувати компоненти коксового газу, і шляхом низькотемпературної ректифікації виділити водень або азотоводневу суміш (АВС), яка містить приблизно 25 % азоту і 75 % водню. В такому газі вміст оксиду вуглецю, метану, аргону та кисню не більше 10 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> (кожного). Як побічний продукт при розділенні коксового газу методом глибокого охолодження отримують етиленову фракцію, що містить до 51 % об. етилену, та метанову фракцію з вмістом метану до 65 % об.

Для розділення коксового газу застосовують агрегат з поршневим детандером та агрегат КР 32Т, які мають приблизну продуктивність від 20 до 35 тис. м<sup>3</sup>/год за коксовим газом і 24 тис. м<sup>3</sup>/год за АВС. Технологічна схема агрегату з поршневим детандером показана на рисунку 8.5.

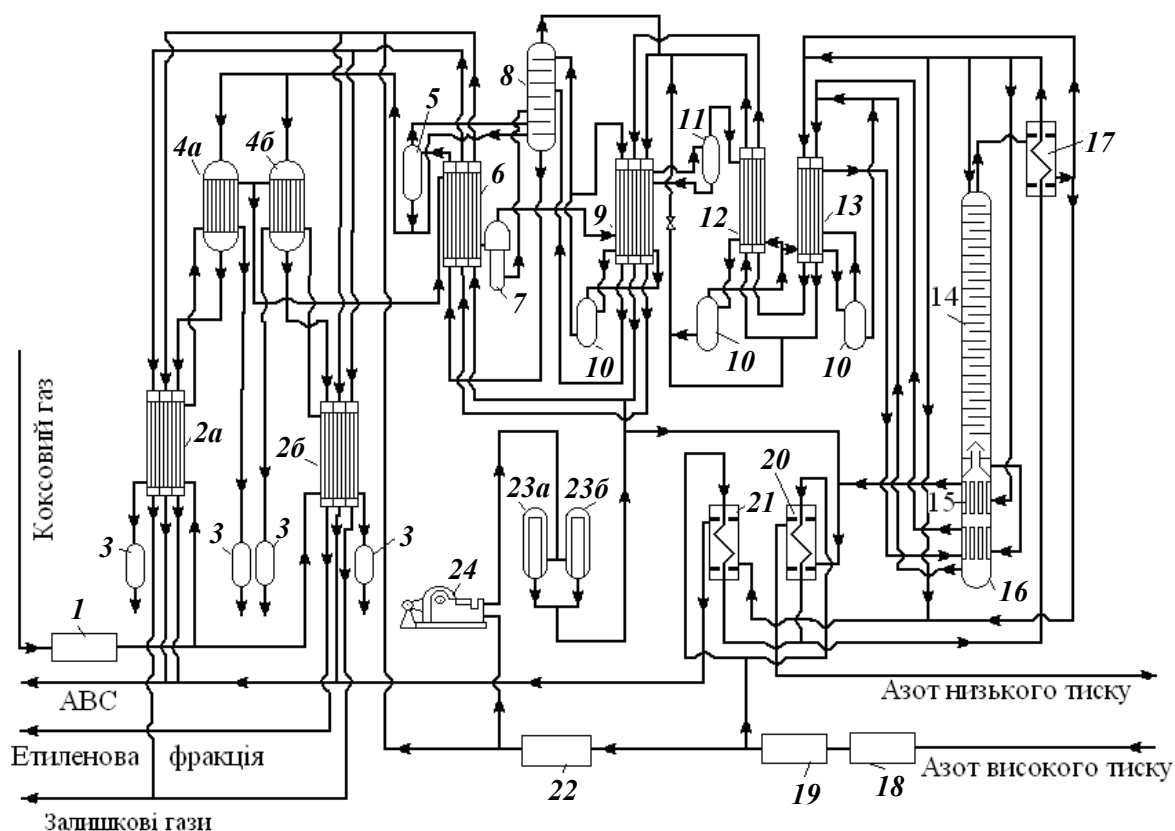


Рисунок 8.5. Технологічна схема агрегату розділення коксового газу продуктивністю 32 000 м<sup>3</sup>/год: 1 — аміачні холодильники коксового газу; 2а, 2б, 4а, 4б, 12, 13, 20, 21 — теплообмінники; 3, 7, 10 — збірники; 5, 11 — сепаратори; 6, 9 — конденсатори; 8 — етиленова колона; 14 — промивна колона; 15, 16 — випарники відповідно азоту і фракції оксиду вуглецю; 17 — переохолоджувач зрідженого азоту; 18, 22 — аміачні холодильники азоту; 19 — апарати для очищення азоту від мастила й вологи; 23а, 23б — фільтри; 24 — детандер

Коксовий газ, заздалегідь очищений від нафталіну, бензолу, сірководню, двооксиду вуглецю, органічних сполук сірки, оксидів азоту і ацетилену, охолоджується в аміачних холодильниках 1 киплячим аміаком до 3—5 °С, проходить пари теплообмінників, що перемикаються, 2а—4а або 2б—4б, в яких охолоджується до мінус 80 °С, і з нього практично повністю виморожуються вода і бензол. Після забивання апарати перемикають і відігрівають частиною багатого газу, нагрітого в спеціа-

льному підігрівачі до 100 °С, воду і бензол, які розтанули, зливають в збірники 3 і періодично видаляють з агрегату.

У конденсаторах 6 і 9 газ охолоджується відповідно до мінус 125 °С і мінус 155 °С. Вуглеводні  $C_3$  і  $C_2$ , які тут конденсуються, відокремлюють в збірниках 7 і 10 і подають в колону етилену 8. Фракція етилену, що виходить з нижньої частини колони 8, випаровується в конденсаторі 6 і теплообміннику 4а,б, нагрівається в теплообміннику 2а,б і виводиться з агрегату.

Фракція, що виходить з верхньої частини колони етилену 8, змішується з фракцією багатого газу перед конденсатором 9. Газ, що виходить з конденсатора 9, проходить теплообмінники 12 і 13 і при температурі мінус 170 °С поступає в трубки випарника 16, в міжтрубному просторі якого кипить фракція оксиду вуглецю. Тут газ охолоджується до мінус 177 °С, проходить по трубках випарника 15, де охолоджується киплячим азотом до мінус 190 °С, і поступає в промивну колону 14 знизу.

Метанова фракція, що конденсується з газу у випарниках 16 і 15, збирається в нижній частині промивної колони 14 і потім дроселює у фракцію оксиду вуглецю перед теплообмінником 13, утворюючи змішану фракцію — багатий газ. Багатий газ містить в основному метан та монооксид вуглецю.

У верхню частину промивної колони 14 подається зріджений азот. Із збірника внизу промивної колони 14 виходить рідинна фракція оксиду вуглецю. Після випаровування в апараті 16 вона віддає свій холод коксовому газу в теплообмінниках 13 і 12, конденсаторах 9 і 6 і із теплообмінника 2а,б виводиться з агрегату. З верхньої частини промивної колони 14 виходить газоподібна азотно-воднева суміш, що містить 85 % об. водню і 15 % об. азоту. Пройшовши переохолоджувач зрідженого азоту 17, азотно-воднева суміш розділяється на два потоки. Один потік охолоджує азот високого тиску в теплообміннику 21, інший

— віддає свій холод коксовому газу в теплообмінниках 13 і 12, конденсаторах 9 і 6. Обидва потоки змішуються перед теплообмінником 2а,б, нагріваються коксовим газом і виходять з агрегату.

Дозування азотно-водневої суміші азотом до стехіометричного складу  $3\text{H}_2 + \text{N}_2$  відбувається в агрегаті в основному перед теплообмінником 2а,б. Є також можливість додавати азот в азотно-водневу суміш перед теплообмінниками 13 і 6, що дозволяє регулювати тепловий баланс агрегату. Працює агрегат під тиском 1,5—1,8 МПа. Для охолодження газу в агрегаті використовується зріджений азот під тиском 18—20 МПа і при температурі 40 °С. Кількість цього азоту, що потрапляє на прийом компресора в газоподібному стані, складає 1800 м<sup>3</sup>/год, а повертається 8700 м<sup>3</sup>/год.

Азот поступає в агрегат під тиском 18—20 МПа, охолоджується в аміачному холодильнику до 3—5 °С, очищається від масла в адсорбері, який заповнений активованим вугіллям, і осушується в адсорбері, заповненому силікагелем. Адсорбери періодично перемикаються і адсорбент регенерується частиною багатого газу, нагрітого до 200 °С. Далі азот високого тиску розділяється на два потоки. Один потік азоту проходить аміачні холодильники, де охолоджується до мінус 40 °С, і прямує в детандер 24. Тут він розширюється до 1,5 МПа і його температура знижується до мінус 140 °С. Після очищення від мастила в адсорберах 23а,б цей потік азоту частково використовується для дозування в азотно-водневу суміш перед конденсатором 6, частково дроселюється до 0,05 МПа і додається до потоку азоту низького тиску, що виходить з випарника 15. Частина потоку азоту високого тиску дроселюється до 1,5 МПа і додається до азотоводневої суміші перед теплообмінниками 2а,б.

Інший потік азоту високого тиску охолоджується в теплообмінниках 21 і 20 азотно-водневою сумішшю і азотом низького тиску і після того, як дроселює до 1,5 МПа і зріджується в переохолоджувачі 17, поступає в промивну колону 14. Частина зрідженого азоту дроселюється до 0,05 МПа, подається у випарник 15, а потім передає свій холод в теплообміннику 20 і повертається на всмоктувальну лінію в компресор (циркуляційний азот).

Всі апарати, трубопроводи і арматура агрегату розміщені загалом в сталевому кожусі, заповненому шлаковатою. Детандери встановлені в машинному залі, агрегат розміщується поза будівлею.

У агрегаті застосовується автоматичне регулювання рівнів рідини і основних параметрів процесу. Управління технологічним процесом і контроль за роботою агрегату здійснюється дистанційно з центрального пункту управління.

Такі агрегати витрачають електроенергії приблизно 2600 кВт·год або 105 кВт·год на 1000 м<sup>3</sup> АВС.

Недоліками описаної технології є швидке засмічення внутрішньої поверхні трубопроводів і апаратів смолистими відкладеннями, які містяться в коксовому газі, а також створення стічних вод, що містять органічні речовини, наприклад, бензол та його гомологи, нафталін. Очищення таких стічних вод потребує наявності дорогого обладнання і значних експлуатаційних витрат. Із зростанням дефіциту природного газу в майбутньому роль коксового газу як сировини для отримання аміаку буде підвищуватися.

### 8.3. ВИРОБНИЦТВО ВОДНЮ З НАФТОВОЇ СИРОВИНИ

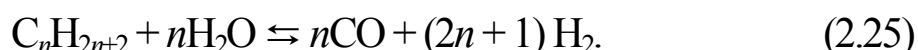
В нафтопереробній промисловості застосовують основний метод виробництва водню — парову каталітичну конверсію газової або нафтової сировини. Конверсії можна піддавати як газоподібні вуглеводні, так і рідкі нафтопродукти.

Природно, що вихід водню буде тим більший, чим вища його концентрація в молекулах сировини. Із цього погляду, найкраща сировина — метан, у молекулі якого 25 % мас. водню. Джерелом метану є природні гази з концентрацією  $\text{CH}_4$  94—99 % об. Використовують також сухі гази нафтопереробки. На заводі паливного профілю із глибокою переробкою нафти одержують сухі гази (суміш віддувних газів гідроочищення, гідрокрекінгу й риформінгу), які містять водень, метан і етан. Встановлено, що з подібного газу витягати водень при його концентрації менш 30—35 % не доцільно, в той же час сухий газ цілком придатний як складова частина сировини каталітичної конверсії.

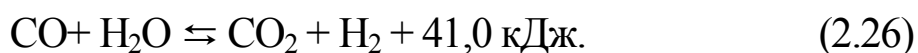
Взаємодія метану (або його гомологів) з водяною парою протікає за рівнянням



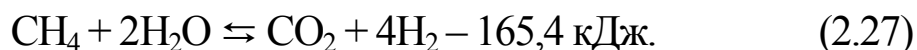
або в загальному виді:



Оксид вуглецю, що утвориться, окислюється водяною парою:



Підсумкова реакція:



Процес протікає з витратою теплоти і термодинамічно йому сприяють високі температури, а саме: без каталізаторів необхідна температура 1300—1400 °С. При цьому йдуть побічні реакції перетворень ненасичених вуглеводнів у насичені й виділення вільного вуглецю.

Для зниження температури й забезпечення високої селективності процесу використовують нікелеві каталізатори із добавками промоторів. Нікель перебуває на носії (оксиди алюмінію, магнію або кремнію). Для протидії осадженню вуглецю застосовують оксидні добавки. Застосовують вітчизняні каталізатори ДІАП-3, ДІАП-5, ДІАП-16 і ін. Наприклад, каталізатор ДІАП-16 містить, % мас.: 25 Ni, 46 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14 Ca і 15 Mg. Каталізатор виготовляють у вигляді кілець розміром 15×17×11 мм; гадана щільність 1100 кг/м<sup>3</sup>; питома поверхня 44 м<sup>2</sup>/г; пористість 33 %. Каталізатори досить чутливі до сірководню, органічних сірчистих сполук і галогенів. Подавані не в суміші, а роздільно сировина й водяна пара також діють на нього дезактивуючи. Застосування каталізатора дозволяє знизити температуру до 700—1000 °С.

Процес проводять як при підвищеному тиску, так і при тиску, близькому до атмосферного. Тиск впливає, оскільки зміщує рівновагу цільової реакції вліво; треба також ураховувати, що реакція протікає зі збільшенням об'єму. Використання підвищеного тиску змушує трохи збільшувати температуру й тим самим знижувати селективність процесу. Однак якщо вихідний газ надходить на установку під тиском, то не доцільно дроселювати його, а потім знову стискувати газ, що утворився. Найбільше застосовують тиск 2—4 МПа. Дуже важливо також забезпечити прийнятний гідравлічний опір шару каталізатору.



Реактор являє собою трубчасту піч із вертикальними трубами. На установках, що працюють при 1,5—2,5 МПа, внутрішній діаметр труб дорівнює 90—130 мм при товщині стінки 16—20 мм; висота труб 10—14 м. Печі в основному прямокутного перетину; труби в них розміщені в один, два й більше ряди. При потужності установки 30—40 тис. т водню в рік потрібно 170—250 реакційних труб, розташованих в 1—4 блоки. Печі опалюють газом. Реакційні труби сприймають радіантну теплоту, а теплота конвекції використовується для підігріву сировини й виробництва пари.

Пальники розташовані у зводі печі, і димові газу рухаються прямотечею з паро-сировинною сумішшю. Робоча частина труб заповнена каталізатором, насипаним на решітку. Для виготовлення труб звичайно використовують хромо-нікелеву жароміцну сталь 45Х25Н20С.

Технологічна схема установки для виробництва водню паровою каталітичною конверсією представлена на рисунку 8.6. Газ під тиском 2,6 МПа підігрівають до 300—400 °С у підігрівнику 7 і подають у реактори 3 і 2, де він очищається від сірчистих сполук. У змішувачі 11 змішують газ із перегрітою до 400—500 °С водяною парою й подають паро-газову суміш на конверсію в піч 12. Температура конверсії 800—900 °С. Тепло димових газів використовують в апаратах 8, 9 і 7.

Газ конверсії із загального колектора проходить котел-утилізатор 13, де охолоджується до 400—450 °С (цю температуру підтримують, впорскуючи воду після котла-утилізатора). Для перетворення СО в СО<sub>2</sub> газ подають на перший ступінь середньотемпературної конверсії в реактор 14 із залізо-хромовим каталізатором; після цього температуру паро-газової суміші знову знижують до 230—250 °С у котлі-утилізаторі 13 і у водонагрівачі

15; суміш направляють на другий ступінь конверсії в реактор 16 із цинк-мідним каталізатором.

Потім паро-газова суміш, що містить водень, діоксид вуглецю й водяні пари, надходить (з температурою приблизно 105 °С) на очищення від  $\text{CO}_2$  в абсорбер 18. У результаті очищення розчином  $\text{K}_2\text{CO}_3$  видаляють  $\text{CO}_2$  і більшу частину водяної пари. Розчин  $\text{K}_2\text{CO}_3$  іде на регенерацію, а водень підігрівають до 300 °С у теплообміннику 25 і подають у реактор 22 на метанування, тобто  $\text{CO}$ , що залишився, переводять у метан шляхом гідрування. Потім водень охолоджують у теплообміннику 25 і холодильнику 23. Компресор 24 стискає водень від тиску 1,6—1,8 МПа до необхідного на виході з установки до місця споживання.

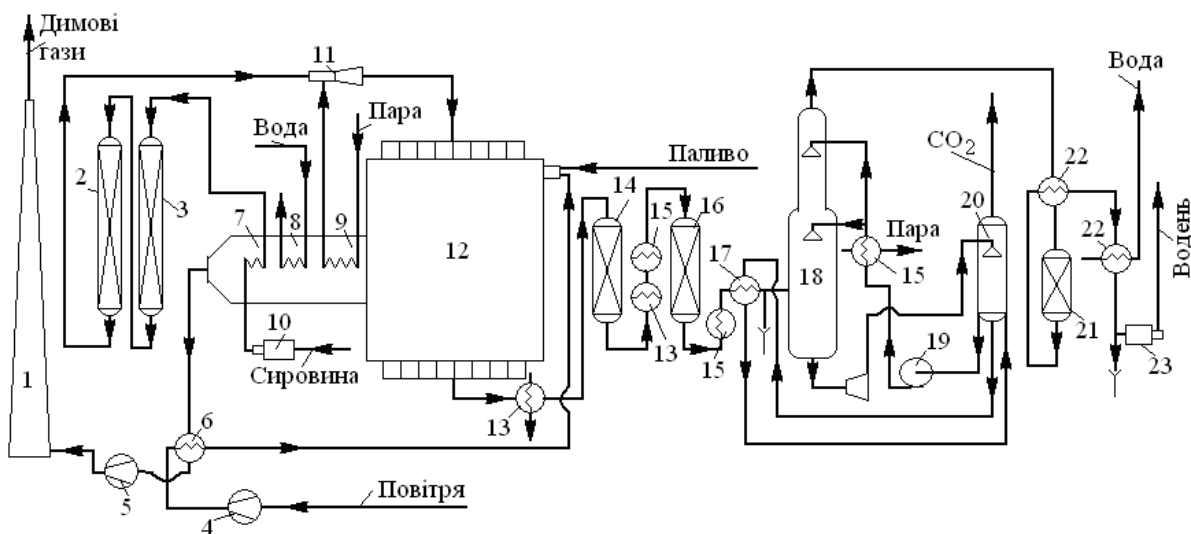


Рисунок 8.6. Схема виробництва водню паровою каталітичною конверсією вуглеводнів при 2,0—2,5 МПа: 1 — димар; 2 — реактор поглинання сірководню; 3 — реактор гідрування; 4 — повітродувка; 5 — димосос; 6 — повітропідігрівник; 7 — підігрівник сировини; 8, 13 — котли-утилізатори; 9 — пароперегрівник; 10 — компресор; 11 — змішувач; 12 — піч конверсії; 14 — реактор середньо-температурної конверсії  $\text{CO}$ ; 15 — підігрівники; 16 — реактор низькотемпературної конверсії  $\text{CO}$ ; 17 — теплообмінник для нагрівання розчину  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; 18 — абсорбер для очищення від  $\text{CO}_2$ ; 19 — насос; 20 — регенератор  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; 21 — реактор метанування; 22 — холодильник; 23 — водневий компресор

В таблиці 8.4 наводяться результати каталітичної конверсії сухого газу нафтопереробки.

**Таблиця 8.4. Результати каталітичної конверсії сухого газу нафтопереробки, % об.**

Показники	Сухий газ нафтопереробки*	Газ, одержуваний після конверсії
CH <sub>4</sub>	27,7	4,6
H <sub>2</sub>	47,5	95,0
C <sub>2</sub> і вище	24,8	—
CO <sub>2</sub>	—	0,3
CO	—	0,1
Витрата водяної пари, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	3,85	—
Витрата вихідного газу, м <sup>3</sup> на 1 м <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	0,33	—

\* Після попереднього очищення.

Такий ступінь чистоти задовольняє вимогам до водню для гідрогенізаційних процесів: для гідроочищення дизельного палива потрібно 75—90 %-вий водень, для гідрокрекінгу вакуумного газойлю — не нижче 95 %. Однак, у виробництві аміаку такий водень доцільно піддавати додатковому очищенню від метану.

## Питання для самоперевірки

1. В чому суть газифікації твердого палива?
2. Наведіть рівняння реакцій хімічних процесів, що відбуваються при газифікації.
3. Які гази можна отримувати при газифікації?
4. Дайте характеристику водяному газу.
5. Чи застосовують каталізатори при газифікації?
6. Як здійснюється промисловий процес газифікації твердого палива?
7. Опишіть конструкцію шахтного газогенератора.
8. В чому доцільність підземної газифікації вугілля?
9. Основні типи газогенераторів.
10. Принцип роботи газогенератора шахтного типу.
11. Назвіть основні компоненти коксового газу, які можна використовувати як сировину в хімічній промисловості.
12. Які методи виділення сировинних компонентів із коксового газу Ви знаєте?
13. Назвіть основні фракції при розділенні коксового газу конденсацією.
14. Охарактеризуйте технологічну схему агрегату розділення коксового газу.
15. Який спосіб застосовують у виробництві водню з нафтової сировини?
16. Охарактеризуйте технологічну схему виробництва водню паровою каталітичною конверсією вуглеводнів при 2,0—2,5 МПа.

## 9. ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ І КИСНЮ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ ВОДИ

### 9.1. ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ ВОДНЮ І КИСНЮ

Водень є одним з найрозповсюдженіших у природі елементів. Вміст його в літосфері, атмосфері і гідросфері складає 17 % мольн. У вільному стані він зустрічається у вулканічних і природних газах. Водень входить до складу води, вугілля, нафти, природного газу і багатьох інших мінеральних і органічних речовин, а також усіх тваринних організмів і рослин.

Атом водню має один валентний електрон, що знаходиться в сфері дії атомного ядра. Тому водень утворює лише двоатомну молекулу.

Водень має три ізотопи: протій  $^1\text{H}$ , дейтерій  $^2\text{H}$  (чи D) і тритій  $^3\text{H}$  (чи T), що можуть утворювати молекулу легкого водню — протію  $\text{H}_2$ , важкого водню — дейтерію  $\text{D}_2$ , тритію  $\text{T}_2$ , протодейтерію HD, прототритію HT, дейтеротритію DT.

Молекули водню характеризуються великою міцністю і мають незначні розміри і малу масу. Це обумовлює низькі температури плавлення (мінус 259,1 °C) і кипіння (мінус 252,6 °C). Водень мало розчинний у воді й органічних розчинниках.

Молекулярний водень не має кольору і запаху, горить синюватим неяскравим полум'ям.

При підвищених температурах водень дифундує в метали (Fe, Ti, Co, Ni й ін.), при цьому кількість водню, що поглинається металом, збільшується з ростом температури і тиску.

Кисень — найрозповсюдженіший елемент на Землі — 52,3 % мольн. Він включає три стабільних ізотопи:  $^{16}\text{O}$  (99,759 %),  $^{17}\text{O}$  (0,037 %) і  $^{18}\text{O}$  (0,204 %).

Газоподібний кисень не має кольору і запаху. Під дією потоку електронів, протонів, короткохвильового випромінювання кисень перетворюється в озон  $\text{O}_3$ , що має ще вищу окисну активність, чим  $\text{O}_2$ .

В таблиці 9.1 наведені дані про фізичні властивості водню і кисню.

При температурі мінус 120 °С та тиску близько 4905 кПа кисень переходить у зріджений стан. Під атмосферним тиском кисень кипить при температурі мінус 182,97 °С и твердіє при мінус 218,8 °С.

*Таблиця 9.1. Фізичні властивості водню і кисню*

Газ	$\text{O}_2$	$\text{H}_2$
Молекулярна маса	31,999	2,016
Густина, * кг/м <sup>3</sup>	1,429	0,089
Теплопровідність, *Вт/(м·К)	0,0233	0,162
Питома теплоємність, *кДж/(кг·К)	0,913	14,27
Теплота плавлення, кДж/кг	13,83	58,7
Теплота пароутворення, ** кДж/кг	215,79	454,62
Розчинність у воді, *** об'єм /об'єм	0,038	0,019

\*При 0°С и  $1,01 \cdot 10^6$  Па.

\*\* При  $1,01 \cdot 10^6$  Па.

\*\*\*При 10 °С і  $1,01 \cdot 10^6$  Па.

Концентраційні межі вибуховості сумішей водню з киснем (К) і повітрям (П) наведені в таблиці 9.2.

Таблиця 9.2. Концентраційні межі вибуховості сумішей водню з киснем (К) і повітрям (П)

Показники	К	П
Межі вибуховості, % мас.	4,5–95,0	4,1–74,2
Температура самозаймання, °С	450	510
Швидкість розповсюдження полум'я, м/с	8,9	2,67

Швидкість поширення вибухової хвилі гримучої суміші  $H_2$  і  $O_2$  при співвідношенні за обсягом 2:1 складає близько 2800 м/с.

За вимогами стандарту концентрація  $H_2$  у водню вищого сорту повинна бути не менше 99,5 % об. Світове виробництво водню складає понад 30 млн. т/рік, при цьому більша частина його використовується у виробництві аміаку. Водень застосовують при синтезі метанолу, у процесах гідрокрекінгу і гідрочищення нафтопродуктів, при зварювальних роботах. Електролітичний кисень використовується у виробництві азотної, сірчаної, оцтових кислот, формальдегіду й ін.

## 9.2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ

Електроліз води відбувається за реакцією:

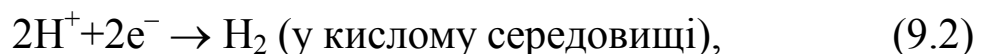


Кількість водню та кисню, отриманих при електролізі, визначається кількістю струму, що пропускається через електрод. За законом Фарадея для розкладення 1 г·екв речовини необхідно витратити 96500 ка·с електрики, тобто для розкладення 193000 а·с або  $193000/(60 \cdot 60) = 33,6$  а·год електрики.

Для одержання водню і кисню використовують електролізери з діафрагмами чи мембранами, що розділяють катодний і анодний простір. Через низьку електропровідність чистої води ( $4,41 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$  при температурі  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ ) розкладення води проводять за присутності фонового електроліту — розчинів гідроксидів натрію чи калію, іноді — мінеральних кислот. У розчинах лугів обмежується вміст домішок, які вступають в електродні реакції та призводять до корозії електролізера. Вода для готування розчину електроліту повинна містити не більш  $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$  заліза,  $2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$  хлоридів і  $3 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$  сухого залишку. У процесі електролізу домішки накопичуються. Іони хлору викликають руйнування анодних матеріалів. Карбонат-іони, що утворюються при розчиненні в електроліті діоксиду вуглецю, збільшують електричний опір електроліту і підвищують напругу. На катоді можуть відновлюватися іони заліза, які утворюють залізну "губку". Катодний осад може досягти діафрагми і за рахунок відновлення гідроксиду заліза матиме місто металізація діафрагми. У результаті в анодному просторі можливе виділення водню й утворення вибухонебезпечної суміші газів.

Зазвичай розчин електроліту для отримання водню та кисню містить 16—20 % NaOH або 25—30 % KOH. Більші концентрації викликають підвищення корозійної активності електролітів.

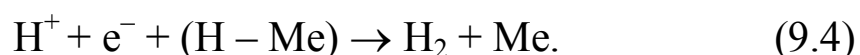
Катодний процес може бути описаний рівняннями:



У кислих розчинах відбувається розряд іонів водню з утворенням на поверхні катоду атомарного водню. Цей розряд



може протікати за двома механізмами: каталітичним й електрохімічним. За каталітичним механізмом два атоми водню на поверхні катоду утворюють молекулу водню (процес рекомбінації). За електрохімічним механізмом процеси розряду іонів  $H^+$  і виділення молекулярного водню протікають одночасно (електрохімічна десорбція):



де  $(H - Me)$  – адсорбований на катоді атом водню.

У лужному середовищі концентрація  $H^+$  мала і процес здійснюється шляхом прямого розряду молекул води з утворенням атомарного водню і гідроксид-іонів з наступною рекомбінацією атомарного водню.

Анодний процес залежить від кислотності середовища:



У кислих розчинах підвід іонів  $OH^-$  до анодної поверхні є стадією, що лімітує, і на аноді відбувається прямий розряд молекул води. У лужних розчинах спостерігається пряме окислювання іонів  $OH^-$  з утворенням кисню і води.

Рівноважні електродні потенціали залежать від рН електроліту, температури, тиску і можуть бути виражені рівняннями:

$$\varphi_k = -0,059 \text{ рН}, \quad (9.7)$$

$$\varphi_a = 1,23 - 0,059 \text{ рН}, \quad (9.8)$$

де  $\varphi_k$ ,  $\varphi_a$  — рівноважні потенціали катоду й аноду, В.

Різниця  $(\varphi_k - \varphi_a)$  визначає напругу розкладання води, що у стандартних умовах (температура 25 °С, тиск  $1,01 \cdot 10^5$  Па) складає 1,23 В.

Напругу розкладання води ( $U_p$ ) можна визначити за зміною ізобарно-ізотермічного потенціалу:

$$U_p = \Delta G^\circ_{298}/(zF) = 237,19 \cdot 10^3 / (2 \cdot 96500) = 1,23 \text{ В}, \quad (9.9)$$

де  $G^\circ_{298}$  — ізобарно-ізотермічний потенціал у стандартних умовах, Дж/моль;  $F$  — число Фарадея;  $z$  — число електронів, що беруть участь у реакції.

Величина  $U_p$  не залежить від рН, але міняється при зміні температури і тиску. Наприклад, при підвищенні температури від 25 до 80 °С  $U_p$  знижується до 1,18 В.

На практиці процес електролізу води реалізується при вищій напрузі тому, що необхідно витратити електроенергію на подолання електричного опору електроліту, діафрагми, електродів, контактів, а також додаткового опору, обумовленого концентраційною і дифузійною поляризацією, перенапругою процесів виділення водню і кисню. Баланс напруги на комірці можна представити у вигляді:

$$U = U_p + \Delta\varphi_a - \Delta\varphi_k + \Delta\varphi_{кп} + \Delta\varphi_{дп} + \Delta U_{ел} + \Delta U_d + \Delta U_{мет}, \quad (9.10)$$

де  $U$  — напруга на комірці;  $\Delta\varphi_a$ ,  $\Delta\varphi_k$  — перенапруга виділення кисню на аноді і водню на катоді;  $\Delta\varphi_{кп}$ ,  $\Delta\varphi_{дп}$  — концентраційна і дифузійна поляризації;  $\Delta U_{ел}$ ,  $\Delta U_d$  — втрати напруги в електроліті і діафрагмі;  $\Delta U_{мет}$  — втрати напруги в токопідводах і контактах комірки.

Перенапруга виділення водню і кисню підвищує витрати електроенергії. Перенапругу  $\Delta\varphi_a$  і  $\Delta\varphi_k$  визначають експериментально. Електроди виконують з вуглецевої сталі, а аноди покривають шаром нікелю. Катоди можуть бути активовані осадженням на них нікелю, що містить сірку чи метали платинової групи.

У процесі електролізу концентрація іонів лужного металу в катодному просторі зростає, а в анодному знижується за рахунок їхнього переносу до негативного катоду. В анодному просторі через розряд гідроксид-іонів з утворенням кисню знижується концентрація іонів  $\text{OH}^-$ . Обидва фактори обумовлюють виникнення концентраційної поляризації  $\Delta\varphi_{\text{кп}}$ . Величину  $\Delta\varphi_{\text{кп}}$  можна визначити з виразу:

$$\Delta\varphi_{\text{кп}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_1}{C_2}, \quad (9.11)$$

де  $C_1$  і  $C_2$  — концентрація лугу в катодному й анодному просторі відповідно.

У таблиці 9.3 представлені значення перенапруги виділення  $\text{H}_2$  і  $\text{O}_2$  при електролізі лужних розчинів в умовах, близьких до умов промислової експлуатації.

**Таблиця 9.3. Перенапруга виділення водню і кисню при електролізі 16 %-го розчину гідроксиду натрію**

$\Delta\varphi$ , мВ	Матеріал електроду	При температурі 18 °С і щільності струму, $\text{кА/м}^2$		При температурі 80 °С і щільності струму, $\text{кА/м}^2$		
		1,0	2,0	0.5	1,0	2,0
$\Delta\varphi_{\text{к}}$	Платиновий	—80	—95	—30	—45	—55
	Осаджений нікель з сіркою	—190	—210	—60	—80	—100
	Нікель (катаний)	—510	—550	—390	—430	—470
	Сталь 3	—390	—450	—180	—220	—270
	Нікель (катаний)	820	850	360	400	430
	Гладка платина	1280	1340	—	—	—

При температурі 80 °С і відношенні  $C_1/C_2 = 1,1$   $\Delta\varphi_{\text{кп}} = 3$  мВ.

Дифузійна поляризація складає 1 мВ при температурі 80 °С і  $C_1/C_2 = 1,1$ .

Втрати напруги в електроліті і діафрагмі можна визначити з рівнянь:

$$\Delta U_{\text{ел}} = i\rho\delta_{\text{ме}}K_{\text{Г}}, \quad (9.12)$$

$$\Delta U_{\text{д}} = i\rho\delta K_{\text{д}}, \quad (9.13)$$

де  $i$  — щільність струму, А/м<sup>2</sup>;  $\rho$  — питомий опір електроліту, Ом·м;  $\delta_{\text{ме}}$  — відстань між робочими поверхнями електродів, м;  $K_{\text{Г}}$  — коефіцієнт збільшення питомого опору електроліту за рахунок його газонаповнення;  $\delta$  — товщина діафрагми, м;  $K_{\text{д}}$  — коефіцієнт збільшення питомого опору діафрагми за рахунок її пористості і звивистості її пір.

Для сучасних промислових електролізерів коефіцієнти  $K_{\text{Г}}$  і  $K_{\text{д}}$  знаходяться в межах 2,0—2,5.

Питомий опір електроліту можна визначити за даними таблиці 9.4.

*Таблиця 9.4. Питомий опір водних розчинів гідроксиду натрію, мОм·м*

Температура, °С	Концентрація розчину, % мас.							
	гідроксиду натрію				гідроксиду калію			
	20	25	30	35	20	25	30	35
50	15,08	15,83	17,80	19,50	12,50	11,04	10,42	10,75
60	12,72	12,90	13,92	15,06	10,99	9,70	9,22	9,29
70	10,88	10,88	11,66	12,00	9,88	8,65	8,27	8,18
75	10,18	10,10	10,50	11,03	9,28	8,20	7,75	7,72
80	9,56	9,41	9,69	10,11	8,82	7,90	7,37	7,31

Втрати напруги в струмопідводах електролізеру і його металевих частинах і контактах складають близько 100 мВ.

Зразковий баланс напруги на комірці електролізера ФВ-500 наведений у таблиці 9.5 (щільність струму — 4,25 кА/м<sup>2</sup>, електроліт — 27,2 % розчин КОН).

Ефективність електрохімічного процесу характеризується виходом за струмом цільового електродного продукту:

$$Vm = \Delta G_{\text{прак}} / \Delta G_{\text{теор}}, \quad (9.14)$$

де  $Vm$  — вихід за струмом в частках одиниці;  $\Delta G_{\text{прак}}$  — кількість речовини, що виділилася на електроді за час електролізу;  $\Delta G_{\text{теор}}$  — теоретична кількість речовини, яка повинна була виділитися за час електролізу відповідно до закону Фарадея, що дорівнює

$$\Delta G_{\text{теор}} = K_e / \tau, \quad (9.15)$$

де  $K_e$  — електрохімічний еквівалент, тобто кількість речовини, що виділяється на електроді при проходженні одиниці кількості електрики.

У процесі електролізу з 1 м<sup>3</sup> води утвориться близько 1242 м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub> і 621 м<sup>3</sup> О<sub>2</sub>. Ця обставина дозволяє при проведенні електролізу під тиском істотно спростити технологічну схему за рахунок виключення з неї газгольдерів і компресорів.

Тиск в електролізних камерах зменшує напругу електролізу і відповідно знижує витрату електроенергії.

Оборотні потенціали електродів і напруга розкладення при підвищенні тиску зростають:

$P$ , МПа	0,1	1,0	10,0	100,0
$\Delta U_p$ , В (при 80 °С)	0	0,052	0,104	0,156

Ріст напруги розкладання пояснюється залежністю електродних потенціалів від тиску через зміну розчинності газів. При зміні тиску від  $P_1$  до  $P_2$  значення електродного потенціалу змінюється для катоду на величину

$$\Delta\varphi_{\text{к}} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{2,\text{H}_2}}{P_{1,\text{H}_2}}, \quad (9.16)$$

для аноду на величину

$$\Delta\varphi_{\text{а}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{2,\text{O}_2}}{P_{1,\text{O}_2}}, \quad (9.17)$$

а для теоретичної напруги розкладання на величину

$$\Delta U_{\text{р}} = \Delta\varphi_{\text{а}} - \Delta\varphi_{\text{к}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{2,\text{O}_2}^{1/2} P_{2,\text{H}_2}}{P_{1,\text{O}_2}^{1/2} P_{1,\text{H}_2}}. \quad (9.18)$$

Однак інші складові балансу напруги при електролізі під тиском істотно зменшуються, що в результаті призводить до зниження напруги електролізу з ростом тиску в електролізері.

Експлуатація електролізера при підвищеному тиску дозволяє підвищити техніко-економічні показники процесу електролізу води за рахунок збільшення робочої температури і зменшення газонаповнення розчину електроліту.

Збільшення робочої температури сприяє зниженню пере-напруги виділення газів на аноді і катоді, а також скороченню втрат напруги на подолання електричного опору електроліту і діафрагми. Разом з тим підвищення температури підсилює корозію електродів і інших деталей електролізера і веде до прискореного зношування діафрагми. Тому на практиці електроліз проводять при тиску 1—3 МПа, що дозволяє підтримувати робочу температуру в межах 120—160 °С.

Економічна доцільність проведення електролізу при тисках, які не перевищують 3 МПа, ґрунтується також на тому, що вартісні витрати на стискання газів з ростом тиску знижуються. Так витрати на стискання від 1 до 10 МПа приблизно дорівнюють витратам при стисканні від 0,1 до 1,0 МПа.

Підвищення тиску газів у електролізері більш 3—4 МПа вимагає спеціальних конструкцій електролізера, прокладок, систем регулювання тиску газів.

### 9.3. ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ ТА КИСНЮ

На рисунку 9.1 наведена технологічна схема одержання водню та кисню електролізом води. Схема включає вузли і стадії: готування електроліту; очищення води на механічному і іонообмінному фільтрах; електролізу із системами охолодження і циркуляції електроліту, регулювання рівня електроліту і підтримки рівного тиску газів в комірці; сушки й очищення газів.

Розчин електроліту готують розчиненням твердого лугу з барабанів 1 у баці-розчиннику 2. Отриманий розчин направляють у ємності 3 для корегування концентрації і далі подають у електролізер 21. Для гальмування корозії сталі в електроліт додають 2—3 кг/м<sup>3</sup> K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Вода, очищена від механічних домішок на фільтрі 4, направляється послідовно в колони 6, 7, заповнені катіоно- і аніонообмінною смолою відповідно, де здійснюється глибоке очищення від домішок, і самопливом надходить у збірник 9, відкідля насосом перекачується в живильний бак 10 і через промивачі газу 18, 19 подається в електролізер 21.

Водень і кисень у колонках 20 відокремлюються від циркулюючого розчину електроліту і надходять у пробивачі-регулятори тиску газів 18 і 19, у яких гази охолоджуються і відмиваються від лугу.

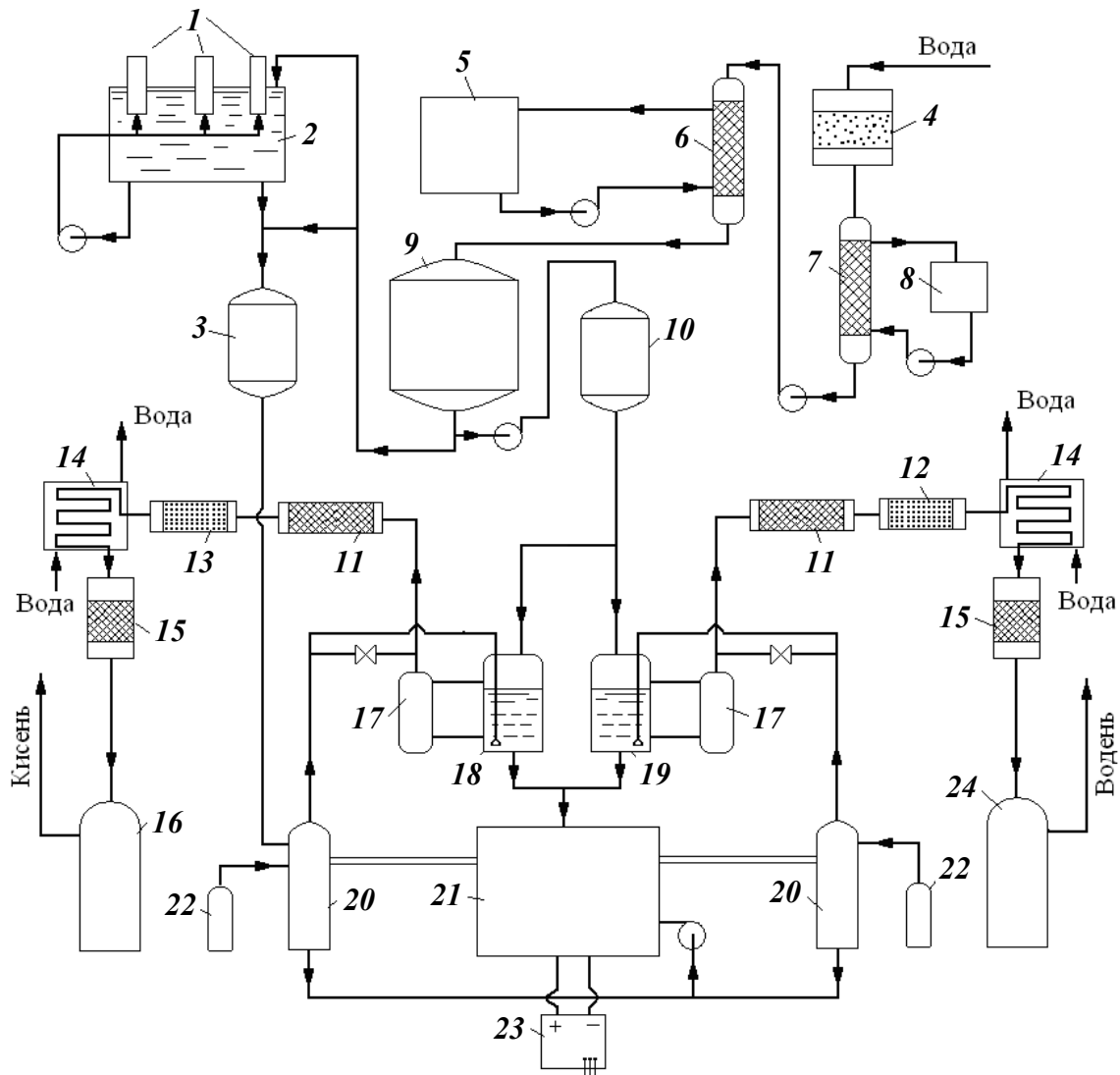


Рисунок 9.1. Технологічна схема одержання водню і кисню електролізом води: 1 — барабани з лугом; 2 — бак-розчинник; 3 — ємності; 4 — фільтр для очищення води від механічних домішок; 5 — ємність для кислотного регенераційного розчину; 6, 7 — іонообмінні колони; 8 — ємність для лужного регенераційного розчину; 9 — збірники очищеної води; 10 — живильний бак; 11 — фільтри для очищення газів від лужного туману — 12 — апарат для каталітичного очищення водню; 13 — апарат спалювання домішок водню і кисню; 14 — холодильники газів; 15 — осушувачі газів; 16 — ресивер кисню; 17 — клапанні регулятори тиску газів; 18, 19 — кисневий і водневий пробивачі-регулятори перепаду тиску газів; 20 — розділювальні колони; 21 — електролізер; 22 — балони з азотом для продувки електролізеру; 23 — перетворювач струму; 24 — ресивер водню



З промивачів 18, 19 газу направляються через клапанні регулятори тиску 17 споживачу. За необхідності електролізні газу піддають додатковому очищенню. На насадкових фільтрах 11, заповнених скляною ватою, газу очищають від лужного туману. Очищення водню від домішки кисню проводять у контактному апараті 12 на нікель-алюмінієвому чи нікель-хромовому каталізаторах при 100—130 °С. Очищення кисню від домішки водню ведуть у контактному апараті 13, заповненому платинованим азбестом, платиною, нанесеною на оксид алюмінію, чи гопкалітом.

Очищені газу подають у холодильники 14 і після охолодження передають на сушку в колони 15, заповнені силікагелем чи алюмогелем. Осушені газу через ресивери 16, 24 направляють споживачам.

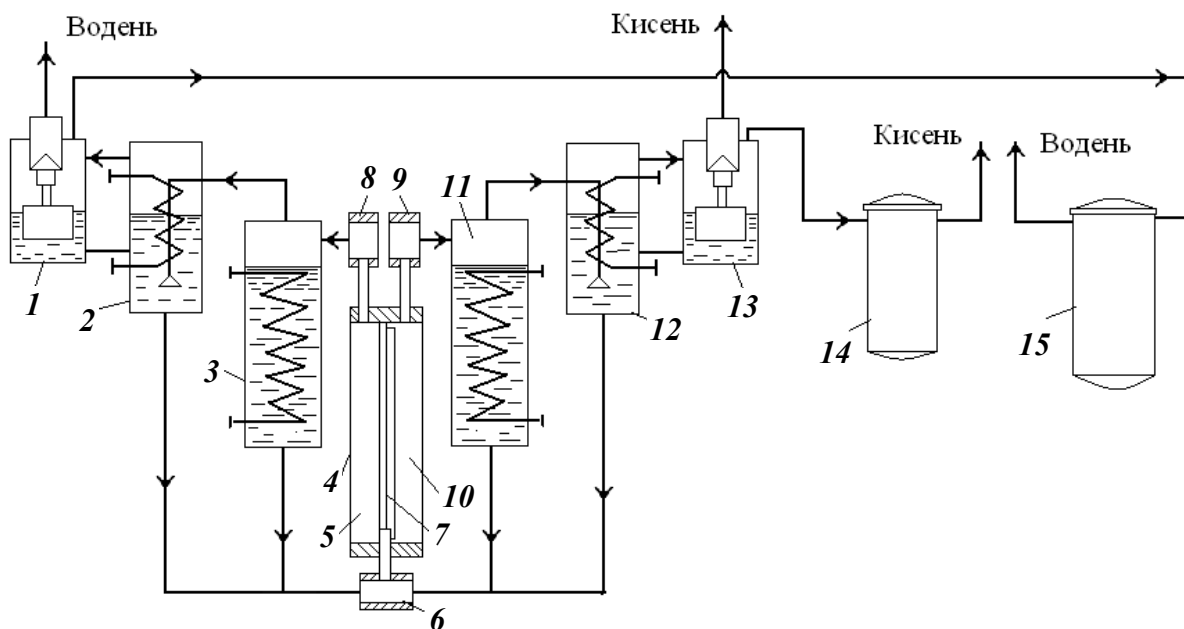
Електролітичний водень повинен відповідати наступним вимогам: вміст  $\text{H}_2$  — не менше 99,7 % об., вміст  $\text{O}_2$  — не більше 0,3 % об., вологість газу не більше  $25 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> (при атмосферному тиску). Електролітичний кисень повинен містити не більше 0,7 % об. водню.

Іонообмінні смоли в колонах з фільтрами 6 і 7 піддають періодичній регенерації. Катіонообмінну смолу в колоні 6 промивають 5—10 %-вим розчином соляної кислоти з ємності 5, а аніонообмінну в колоні 7 5—10 %-вим розчином лугу з ємності 8.

Відділення електролізу оснащено приладами для автоматичного контролю і регулювання процесу, а також системою блокування. Подача охолоджувальної води здійснюється автоматично, при цьому параметром, за яким здійснюється регулювання, є температура в електролізері. При відхиленні рівня електроліту від норми відбувається автоматичне відключення еле-

кترولізеру. Автоматичне відключення можливе також при підвищенні тиску газів, збільшенні температури електроліту і зниженні чистоти одного з газів. Останнє здійснюється за сигналом від автоматичних газоаналізаторів, які безупинно контролюють якість електролізних газів.

На рисунку 9.2 представлена схема системи підтримки постійного рівня електроліту і рівності тиску обох газів у електролізерах, що працюють під тиском.



*Рисунок 9.2.* Схема системи підтримки постійного рівня електроліту і рівності тиску обох газів у електролізері: 1 — регулятор тиску водню; 2 — промивач водню; 3 — холодильник католіту; 4 — електролізер; 5 — катодний простір; 6 — живильний канал; 7 — діафрагма; 8 — водневий газовий канал; 9 — кисневий газовий канал; 10 — анодний простір; 11 — холодильник аноліту; 12 — промивач кисню; 13 — регулятор тиску кисню; 14 — ресивер кисню; 15 — ресивер водню

Регулювання тиску газів за цією схемою здійснюється в такий спосіб. При виникненні різниці тиску газів рівень рідини в регуляторах 1, 13 і промивачах 2, 12 одного з газів (який має

більший тиск) знижується, а іншого підвищується. Голчастий клапан в одному з регуляторів відкриває вихід у ресивер 14, 15 для газу, що має підвищений тиск, і закриває вихід газу в іншому регуляторі. У такому положенні клапани залишаються до моменту вирівнювання тиску обох газів у регуляторах і промивачах.

Тиск у електролізері, обладнаному описаною системою регулювання, підтримується за газом, який має більший тиск у споживаючій мережі, при цьому скидання газу в атмосферу виключено.

#### **9.4. МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОЛІЗУ ВОДИ**

Відповідно до закону Фарадея при проходженні через електролізер ІF електрики (96500 А·с/екв, чи 26,8 А·год/екв) на електродах повинно утворитися по 1 еквіваленту водню і кисню.

У дійсності водню і кисню виділяється менше через утрати, обумовлені розчиненням газів у електроліті з відновленням кисню на аноді й окислюванням водню на катоді, розрядом домішок на електродах, корозією анодів, витоками струму (таблиця 9.5).

Матеріальний баланс процесу електролізу води наведений у таблиці 9.6. Розрахунок зроблений для випадку, коли протягом 1 години пропускають струм силою 1 кА, а вихід за струмом дорівнює 98 %. Об'єм газів приведений до нормальних умов (температура 0°C, тиск  $1,01 \cdot 10^5$  Па).

**Таблиця 9.5. Баланс напруги на комірці електролізера ФВ-500 (у дужках зазначений внесок даної складової напруги в загальну напругу, %)**

Напруга, В	Температура, °С		
	90	95	100
$U = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$	1,172 (47,9)	1,168 (49,3)	1,164 (49,4)
$\Delta\varphi_{\text{а}} - \Delta\varphi_{\text{к}}$	0,888 (36,3)	0,818 (34,5)	0,798 (33,9)
$\Delta U_{\text{эл}} + \Delta U_{\text{д}}$	0,286 (11,7)	0,283 (12,0)	0,292 (12,4)
$\Delta U_{\text{мет}}$	0,1 (4,1)	0,1 (4,2)	0,1 (4,2)
$U$	2,446 (100)	2,369 (100)	2,356 (100)

**Таблиця 9.6. Матеріальний баланс процесу електролізу води (у розрахунку на 1000 А·год)**

Потоки	Прихід	Витрата	Втрати
Вода, кг/год	0,336	–	0,0067
Електролітичний водень, кг/год(м <sup>3</sup> /год)	–	0,0366(0,41)	0,0007(0,009)
Електролітичний кисень, кг/год(м <sup>3</sup> /год)	–	0,2927(0,205)	0,0060(0,0045)

За напругою на електролізері і виходом за струмом визначають питому витрату електроенергії на одержання цільових продуктів. Питому витрату електроенергії постійного струму на одержання 1 м<sup>3</sup> водню і 0,5 м<sup>3</sup> кисню ( $W$ , кВт·год/м<sup>3</sup>) можна визначити для нормальних умов за рівнянням:

$$W = 238 \cdot QU / B_{\text{т}}, \quad (9.19)$$

де  $U$  — напруга на електролізері, В;  $B_{\text{т}}$  — вихід за струмом, %.  
 $Q$  — кількість електрики, Кл.

## 9.5. ТЕПЛОВИЙ БАЛАНС ЕЛЕКТРОЛІЗЕРУ

У процесі електролізу загальна кількість затрачуваної електроенергії  $W$  складається з енергії, корисно використовуваної на розкладання води  $W_x$ , і електричної енергії, що перетворюється в тепло  $W_T$ . Для цього випадку можна записати рівняння енергетичного балансу:

$$W = IU\tau = W_T + W_x, \text{ кВт}\cdot\text{год}, \quad (9.20)$$

де  $I$  — токове навантаження на електролізері, А;  $U$  — напруга електролізу, В;  $\tau$  — час, год.

Позначимо через  $U_x$  напругу, при якій вся електроенергія перетворюється в хімічну енергію газів, що отримуються. Тоді рівняння (9.20) можна переписати в наступному вигляді:

$$IU\tau = IU_x\tau + W_T.$$

Звідси одержимо

$$W_T = I\tau(U - U_x). \quad (9.21)$$

Тепловий ефект процесу спалювання 1 моль  $H_2$  до  $H_2O$  (р) при  $25^\circ C$  складає  $287$  кДж/моль. Використовуючи цю величину, можна визначити  $U_x$ :

$$U_x = \frac{\Delta H}{zF} = \frac{287 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = 1,48 \text{ В}. \quad (9.22)$$

Об'єднуючи (9.20) і (9.21), одержимо

$$W_T = 3,6 \cdot 10^6 I (U - 1,48), \text{ Дж/год}. \quad (9.23)$$

Теплова енергія  $W_T$  витрачається на нагрівання газів, випромінювання в навколишнє середовище і на випарювання води. Основна частка теплоти, що виділяється, знімається охолоджуваною водою в холодильнику, через який циркулює елект-

роліт, тим самим забезпечуючи задану температуру електролізу (звичайно близько 95 °С).

Кількість теплоти, затрачуваної на випарювання води, визначається за рівнянням:

$$W_{\text{пар}} = 2,15 \cdot 10^6 \frac{P'}{P - P'} (V_{\text{O}_2} + V_{\text{H}_2}), \text{ Дж/год}, \quad (9.14)$$

де  $P'$  — тиск насиченої пари над розчином електроліту, Па;  $P$  — тиск у електролізері, Па;  $V_{\text{O}_2}$  і  $V_{\text{H}_2}$  — об'єми кисню і водню, що виділилися, м<sup>3</sup>/год.

Тепловий баланс для електролізера ФВ-500 наведений у таблиці 9.7 (лінійне навантаження — 8 кА; напруга на електролізері — 362,4 В; число комірок — 164; кількість одержуваних Н<sub>2</sub> — 537,6 м<sup>3</sup>/год, О<sub>2</sub> — 268,8 м<sup>3</sup>/год).

Таблиця 9.7. Тепловий баланс електролізера ФВ-500

Прихід теп- пла	ГДж/год	%	Витрата тепла	ГДж/год	%
W <sub>Т</sub>	3,448	99,0	З охолоджуючою водою	3,194	91,7
З водою	0,035	1,0	З парами води	0,085	2,45
			З киснем	0,012	0,35
			З воднем	0,024	0,7
			Втрати в навколишнє середо- вище	0,168	4,8
Разом:	3,483	100	Разом:	3,483	100

## 9.6. КОНСТРУКЦІЇ ЕЛЕКТРОЛІЗЕРІВ

Електролізери для одержання водню і кисню класифікують за способом включення електродів, за устроєм корпусу, за способом розділення газів, а також за тиском одержуваних га-

зів. За способом включення електродів електролізери поділяються на монополярні і біполярні. Монополярні електролізери включають комплект монополярних електродів, електрично з'єднаних паралельно. Біполярні електролізери містять біполярні електроди, поміщені між монополярними електродами. У цьому випадку біполярні електроди включені послідовно. Біполярні електроди характеризуються тим, що в них одна сторона поляризована позитивно (анод), а інша — негативно (катод). За устроєм корпусу електролізери підрозділяються на ящикові і фільтр-пресні. На рисунку 9.3 представлені схеми монополярних електролізерів ящикового типу.

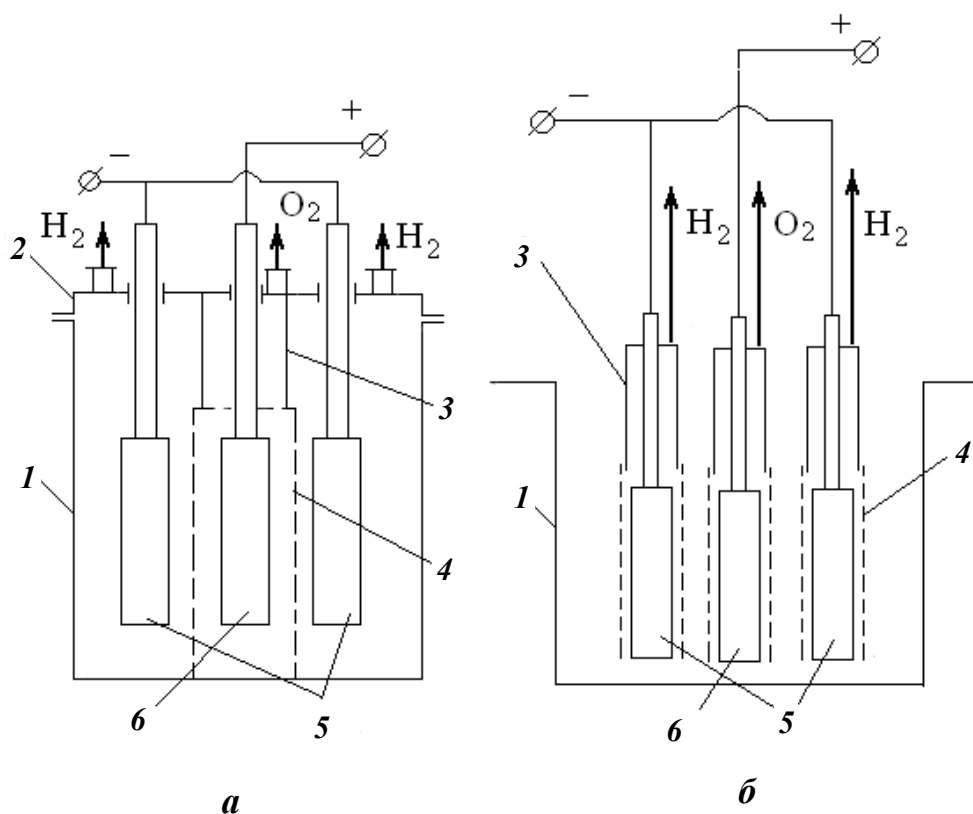


Рисунок 9.3. Схема монополярного електролізера ящикового типу з герметичною кришкою (а) і з відкритим корпусом (б): 1 — корпус електролізера; 2 — кришка; 3 — резервуар для збору газу; 4 — діафрагма; 5 — катоди; 6 — анод

У залежності від способу розділення газів розрізняють електролізери з ковпаками, діафрагменні чи з іонообмінними мембранами і електролізери з комбінованим способом розділення. У електролізерів першого типу кожен електрод обладнаний ковпаком, розміщеним над електродом, у який збирається газ, що утвориться. Електролізери другого типу містять електролітичні комірки, у яких анодний і катодний простори розділені діафрагмою чи іонообмінною мембраною. Електролізери з комбінованим способом поділу газів постачені ковпаками і діафрагмами.

На рисунку 9.4 показано схеми біполярних електролізерів ящикового і фільтр-пресного типів.

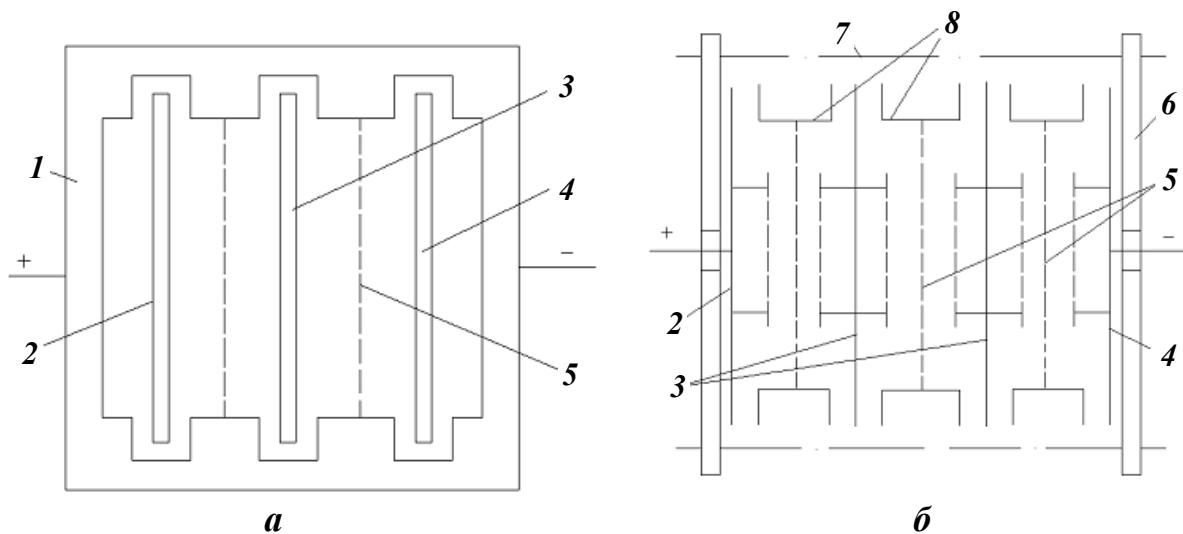


Рисунок 9.4. Схеми біполярних електролізерів ящикового (а) і фільтр-пресного типу (б): 1 — корпус електролізера; 2 — анод; 3 — біполярний електрод; 4 — катод; 5 — діафрагма; 6 — стяжна плита; 7 — стяжний болт; 8 — діафрагменна рама

За тиском одержуваних газів електролізери можна розділити на пристрої, що працюють при атмосферному тиску, і пристрої, що дозволяють одержувати гази з тиском 1—4 МПа.



З метою зменшення втрат напруги в розчині електроліту за рахунок зниження його газонаповнення розроблений цілий ряд конструкцій електродів: електроди з виносними робочими елементами — сітчасті, перфоровані чи просічні, подвійні електроди — перфоровані чи просічні, жалюзійні, пластинчасті й ін. У промисловості найбільше поширення одержали біполярні електроди з виносними робочими елементами. При цьому всі конструкції сучасних електролізерів відносяться до фільтр-пресного типу.

Для одержання водню і кисню розроблені й експлуатуються біполярні фільтр-пресні електролізери наступних типів: ФВ-500, СЭУ-4М, СЭУ-20, СЭУ-40, ЭФ-12/6-10, ЭФ-24/12-10, БЭУ-250.

Електролізер ФВ0-500 (рисунок 9.5) розрахований на роботу під атмосферним чи невеликим надлишковим тиском. Число комірок у електролізері ФВ-500 складає 164, вони розраховані на максимальне навантаження 11 кА.

Продуктивність електролізеру за воднем складає близько 750 м<sup>3</sup>/год, за киснем — 375 м<sup>3</sup>/год. Комірка включає біполярні електроди, що складаються із суцільного сталевих листа (1,65×2,3 м товщиною  $5 \cdot 10^{-3}$  м), до якого по обидва боки прикріплені через анкерні стрижні сталеві перфоровані листи. Анодну сторону біполярного електроду покривають шаром нікелю товщиною близько 100 мкм.

Катодну сторону піддають піскоструминній обробці. У середині електролізеру розташована камера, призначена для охолодження циркулюючого електроліту. Всі електролітичні комірки електролізеру і камера збираються в комплект і стягаються чотирма болтами.

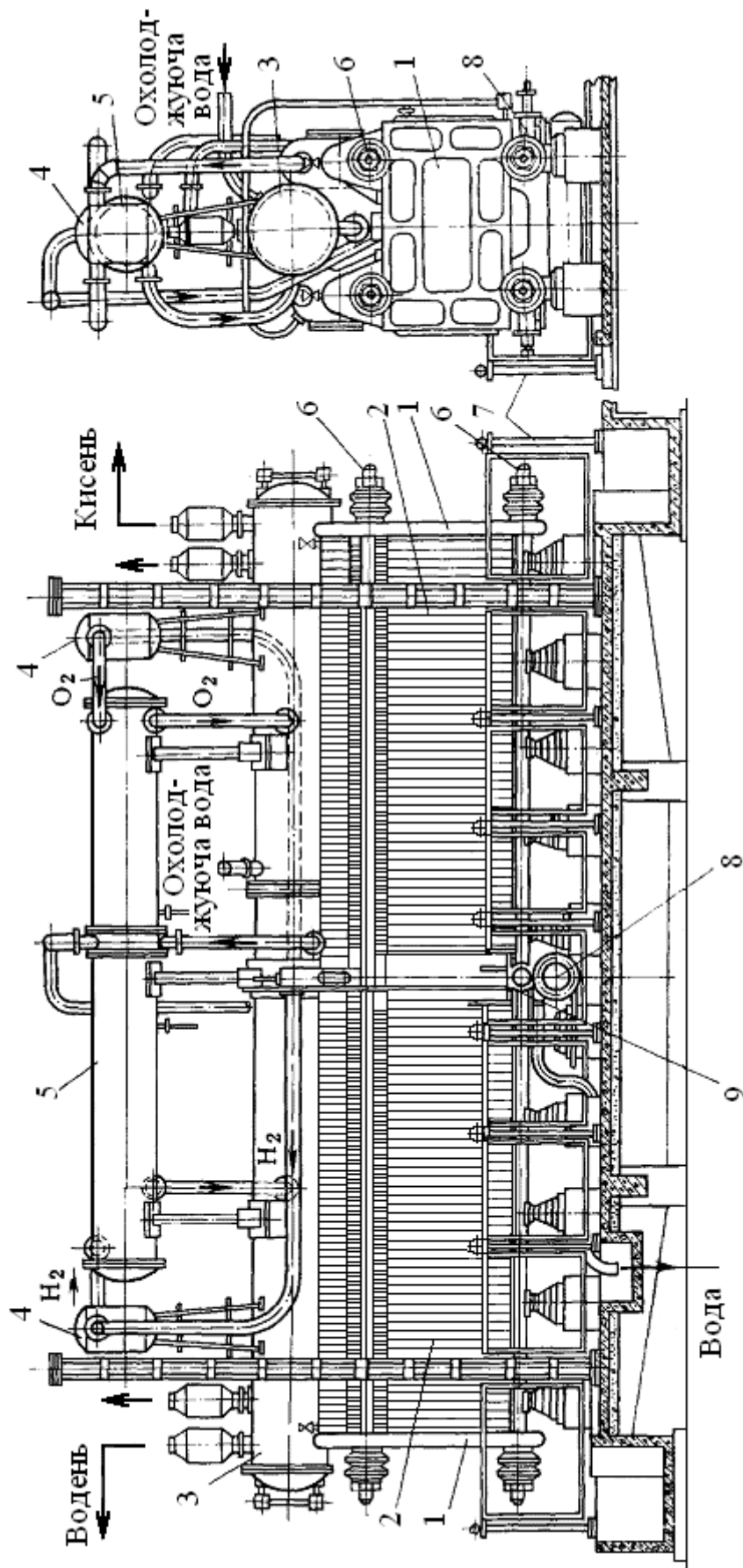


Рисунок 9.5. Электролизер ФВ-500: 1 — торцеві плити; 2 — комірці електролизерів; 3 — газозбірники; 4 — пастки бризів електроліту; 5 — холодильники газів; 6 — стяжні болти; 7 — огороження; 8 — фільтр електроліту; 9 — середня камера

## 9.7. ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

Порушення правил експлуатації електролітичних установок може призвести до створення вибухонебезпечних концентрацій водню з повітрям, до враження обслуговуючого персоналу електричним струмом і до хімічних опіків лугом. Для безпечного ведення процесу електролізу необхідно запобігти можливості утворення вибухонебезпечних концентрацій. З цією метою здійснюється безупинний контроль складу газів, що виходять з електролізерів: не менше одного разу в зміну в різних місцях електролізної установки роблять контрольний аналіз газів. Щоб уникнути враження персоналу електричним струмом електролізери обладнають огороженнями, а навколо електролізерів укладають гумову доріжку. При відбиранні газових проб апаратник повинний надягти гумові рукавички і гумові боти. Для захисту від хімічних опіків персонал забезпечується бавовняним спецодягом і захисними окулярами. При потрапленні лугу на шкірні покриви й особливо на слизуваті оболонки необхідно швидко його змити під струменем води.

У процесі експлуатації електролізерів необхідно систематично виконувати очищення опорних ізоляторів електролізеру. Перед пуском і після зупинки електролізерів здійснюють їхню продувку азотом. У залі електролізу заборонені роботи з вогнем і з інструментами, що дають при ударах іскру. Для гасіння водню, що зайнявся, використовують діоксид вуглецю, азот чи хладони.

## Питання для самоперевірки

1. Фізичні властивості водню і кисню.
2. За якими реакціями відбувається катодний процес у кислому та лужному середовищах?
3. За якими реакціями відбувається анодний процес у кислому та лужному середовищах?
4. Чому дорівнює теоретична напруга розкладання води у стандартних умовах?
5. Перелічити складові втрати напруги в електролізері.
6. За якою формулою можна визначити теоретичну напругу розкладання води?
7. З яких вузлів та блоків складається технологічна схема виробництва водню з киснем електролізом води?
8. Якість готових водню і кисню.
9. Схема підтримки постійного рівня електроліту і рівності тиску водню і кисню.
10. Матеріальний баланс процесу електролізу води.
11. Тепловий баланс електролізеру.
12. Баланс напруги осередку електролізеру ФВ-500.
13. Конструкції електролізерів.
14. Правила безпечної експлуатації електролізерів.

## ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Абсорбер 86,88,117,118,137,  
140,143-146,154
- Абсорбція 144,153,159,187
- Агрегат  
1360 т/добу 81,82  
конверсії метану 70,74-76,  
79-81,84,103,236  
конверсії CO 88,105,107-  
110,113-117,120  
парокисневої конверсії  
76,82,88,95  
природного газу 5,70,81,85,  
91,94  
КР 32Т 266
- Адсорбер 21,  
Адсорбційна ємність 65
- Азбест 289
- Активатор 79,110,193
- Аргон 5,7,18,19,29,30,32,218
- Ацетилен 26,34,
- Башта  
конденсаційна 91  
сатураційна 91
- Виморожувач 23,24,26
- Випарник 15,21,46,86,88,217,  
218,221,227,228,270
- Виробництво водню з  
нафтової сировини 271
- Властивості  
водню і кисню 277,278  
етаноламінів 132  
каталізатору 202
- Вода  
живільна 213  
оборотна 94  
річкова 8  
хім. очищена 94
- Водень 105,178,183,245,249,  
266,271,274,277,279,287,289
- Вологовідділювач 118,165
- Газ  
водяний 256  
генераторний 261  
коксівий 266  
природний 6,61,62,66,81,85,  
92,114,178,237,239,251,252  
регенераційний 66  
сухий 73,115,118,271,275
- Газифікація  
вугілля 264  
деревини 255  
каталітична 255  
палива 255
- Газогенератор 260,261
- Газогенератор шахтного  
типу 263
- Гелій 33,34,35,36
- Гідрування 55-57,61,62,120,

- 166,168,169,207  
Дезактивація каталізатору  
81,203,204,205  
Дейтерій 277  
Десорбер 154,161,162  
Десорбція CO<sub>2</sub> 20,89,155  
Детандер 10,35,269  
Дефлегматор 22,32  
Діаграма рівноваги 114  
Діоксид вуглецю 6,26,75,129,  
130,135,155,170,274,300  
Дисульфід 54  
Економайзер 96,97  
Електролізер  
280,284,286,287,  
288,290,291  
ФВ-500 297,299  
ящикового типу 295,296  
Електроліз води 279,282,296  
Етаноламіни 130  
Етилмеркаптан 54,55,65  
Ефект дросельний 10  
Жорсткість 8  
Закон Фарадея 279,291  
Індекс міцності 57,60  
Камера конвективна 97  
Каталізатор  
алюмонікельмолібденовий  
57  
залізний 192  
ВТК-4 108  
ВТК (Румунія) 108  
ДІАП-16 272  
ДІАП-3 80,272  
ДІАП-5 272  
конверсії метану 71  
К-6-10 (БАСФ) 108  
М-482 108  
метанування 168  
нікелевий 79  
нікель-алюмінієвий 167  
НТК-4 109,110  
С-11-9 (США) 80  
С-12-1(США) 108  
С-3А 108  
СА-2 195  
СА-1 185,195  
СА-1В 195  
цинк-хромовий 109  
15-4 (Англія) 108  
М-482 108  
1030 (Лейне Верке) 108  
Карбонат  
амонію 170  
МЕА 130  
Кільця  
Палля 145  
Рашига 122  
Кінетика конверсії 110  
Кисень  
газоподібний 278  
електролітичний 289,292

- зріджений 51,53,278  
рідинний 249
- Коефіцієнт  
абсорбції 132,134,229  
видатковий 254  
вилучення 37,38
- Колона  
аргонова 32  
відмивна 21  
конденсаційна 217,219,222  
криптонова 21,32  
етиленова 267  
ректифікаційна 15,35,42,44  
промивна 164,267  
синтезу 215
- Компресор  
азото-водневий 247  
відцентровий 121,218,224  
циркуляційний 215,218,224
- Конверсія  
вуглекислотна 73  
каталітична 71,91  
метану 72  
мідно-аміачного розчину  
93,161  
одноступінчаста 91  
оксиду вуглецю (II) 93,105,  
117,159  
парова 76,97  
парокиснева 159  
пароповітряна 76,94  
парокиснево-повітряна 94  
природного газу 2,70,91,  
135,159
- Конвертор  
метану 83-88,91,102,237  
СО 85,88,91,93,102,117,173  
шахтний 82,84,121,213
- Конденсатор 12,13,15,17,21  
Конденсатор-випарник 21,46
- Константа  
рівноваги 70,105,111,180  
швидкості 72,110-112,257
- Котел-утилізатор 93,115,224,  
261,273
- Криптон 5,6,19,30,34  
Ксенон 5,29,47
- Машина рекупераційна 162
- Межі вибуховості 249,279
- Мембрана 67
- Мембранна технологія 68
- Метан 6,35,105,163,166,208,  
218,219,249,268,271,274
- Метанатор 120,168,172,175
- Метанування 66,167,168,170,  
172,174,175
- Моноетаноламін 131,144,250
- Озон 6,278
- Окислювання 51,281
- Оксид  
алюмінію 56,79,193,289  
ванадію 156

- вуглецю 129,271
- вуглецю (IV) 90
- вуглецю (II) 72,105,163,249
- заліза 197
- кобальту 57
- магнію 61,79,112
- міді 59
- цинку 58,59,61,63
- Очистка
  - азотоводневої суміші 120,159
  - атмосферного повітря 41
  - каталітична 2,
  - природного газу 54,58,61,64
- Отруєння каталізатору 57,81,116,202-204
- Охолодження
  - азото-водневої суміші 120
  - газу 88,93,164,207
  - повітря 12,27
- Пермеат 41
- Підігрівач 20,21,96,117,118,154,215
- Підігрівник
  - азоту 23,25
  - кисню 25
  - паливного газу 96,97
  - парогазової суміші 97
- Поглинання 58,59,61,63,118,130,134,201,219,274
- Поглинач таблетковий 59,63
- Порядок реакції 73,110,111
- Потенціал
  - ізобарно-ізотермічний 282
- Продуктивність 22
  - агрегату 188
  - електролізу 297
  - каталізатору 187,189,212
  - колони синтезу 186,246
  - компресора 235,236
  - питома 38
  - трубчастої печі 96
  - турбодетандера 29
- Реактор
  - гідрування 62,274
  - метанування 166,167,274
  - синтезу 223-225,229,254
  - шахтний 99,101,122
- Регенератор 25,86,89,90,119,147-149,156,162,274
- Регенератор-рекуператор 150
- Регенерація 65,66,143,155
- Ректифікація 16,38,53
- Розділення
  - адсорбційне 36,37
  - дифузійне 39
  - коксового газу 3,265-267,276
- Розчин MEA 120,142
- Сірка 205,206
- Сірководень 55,80
- Сіркоємність 59,60,65



- Синтез аміаку 161,181-183,  
188,205,209,224
- Синтез-газ 77
- Склад
- атмосферного повітря 5
  - каталізатору 195,205
  - коксового газу 265
  - конвертованого газу 74,93
  - природного газу 54,55,70
  - рівноважний 70
- Скрубер 22,91,161,162,261
- Скрубер-охолоджувач 86
- Сульфід цинку 61
- Суміш
- азото-аргонова 32
  - кисневоповітряна 92
  - криптоноксенонова 19,  
22,32
  - неоногелієва 19,29,33
  - парогазова 83,84,85,92,97,  
116-118,123,127,139
  - парогазокиснева 85,159
  - паро-газоповітряна 84
  - парокиснева 85
  - пароповітряна суміш 84
- Тіофен 54,61
- Температура критична 9
- Тепловий ефект 186
- Технологічна схема
- відділення конверсії 116
  - виробництва аміаку 213
  - двоступеневої конверсії 114
  - метанування 166
  - моноетаноламінового  
очищення газу 135,153
  - одноступінчастої конверсії  
91
- Тиск критичний 9
- Тритій 277
- Труба димова 82,231
- Трубчаста піч 82,83,96,229
- Турбодетандер 13,20,29
- Турбокомпресор 13,26,28
- Установка
- виділення аміаку 221
  - компресорна 232
  - КТ-70 20
  - метанування 175
  - осушувальна 27
  - розділення повітря 49
- Швидкість
- Окиснення метану 72
  - конверсії 72
  - реакції 110,111,112
  - об'ємна 57,59,120
- Цеоліт 65

### Рекомендована література

1. *Герш С.Я.* Глубокое охлаждение. — М.: Государственное издательство «Советская наука», 1947. — 364 с.

2. *Малков М.П., Данилов И.Б., Зельдович А.Г., Фрадков А.Б.* Справочник по физико-химическим основам глубокого охлаждения. — М.: Госэнергоиздат, 1963. — 416 с.

3. *Головко Г.А.* Криогенное производство инертных газов. — М.: Машиностроение, 1983. — 416 с.

4. *Беляков П.П.* Криогенная техника и технология. — М.: Энергоиздат, 1982. — 272 с.

5. Краткий справочник по химии. / Под редакцией А.Т. Пилипенко. — К.: Наукова думка, 1987. — 829 с.

6. Справочник азотчика. Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. — М.: Химия, 1986. — 512 с.

7. Технология связанного азота / Атрощенко В.И, Алексеев А.М., Засорин А.П. и др. Под ред. Атрощенко В. И. — Киев: Вища школа, 1985. — 327 с.

8. *Атрощенко В.И.* и др. Катализ в азотной промышленности. К.: Наукова думка, 1983. — 196 с.

9. Методы расчетов по технологии связанного азота. /Под редакцией Атрощенко В.И. — К.: Вища школа, 1978. — 312 с.

10. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв (ч.1. Зв'язаний азот): Підручник / Лобойко О.Я., ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л., Слабун І.О. та ін. — Харків: НТУ «ХП», 2001. — 512 с.

11. *Товажнянський Л.Л., Лобойко О.Я., Гринь Г.І. і ін.* Технологія зв'язаного азоту: Підручник. За ред. Лобойко О.Я. — Харків: НТУ «ХП», 2007. — 536 с.

12. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ / под ред. Лобойко А.Я. — Х.: Основа, 1993. — 216 с.

13. *Янковський М.А., Демиденко І.М, Мельников Б.І. і ін.* Технологія аміаку. — Дніпропетровськ: УДХТУ, 2004. — 300 с.

14. Аммиак. Вопросы технологии. Под общей редакцией Янковского Н.А. Коллектив авторов. — Донецк: ГИК “Новая печать”, ООО “Лебедь”. 2001. — 497 с.

15. Аммиак: Конъюнктурная ситуация на мировом и некоторых региональных рынках: Аналитический обзор. — Днепропетровск, 1997. — 30 с.

16. *Степанов А.В.* Получение водорода и водородсодержащих газов. — К.: Наукова думка, 1982. — 312 с.

16. Рекламний матеріал ЗАТ ГРАСИС (129085, г.Москва, Проспект мира 101, офіс 1111), [www.grasys.ru](http://www.grasys.ru).

17. *Вакх Э.Г., Семенов В.П.* Каталитическая конверсия углеводородов в трубчатых печах. — М., Химия, 1973. — 192 с.

18. *Мельников Е.Я., Салтанова В.П., Наумова А.М., Блинова Ж.С.* Технология неорганических веществ и минеральных удобрений. — М.: Химия, 1983. — 432 с.

19. *Семенов В.П. и др.* Производство аммиака. — М.: Химия, 1985. — 364 с.

20. Синтез аммиака. / Под редакцией Л. Д. Кузнецова, — М.: Химия, 1982. — 296 с.

21. *Андреев Ф.А., Каргин С.И., Козлов Л.И., Приставко В.Ф.* Технология связанного азота. — М.: Химия, 1974. — 464 с.

22. *Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Знак З.О., Савчук Л.В.* Загальна хімічна технологія. — Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. — 552 с.

23. *Мельников Б.І.* Технологія тонкого неорганічного синтезу. — Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2000. — 140 с.

24. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин / Астрелін І.М., Запольський А.К., Супрунчук В.І., Прокоф'єва Г.М. — К: Вища школа, 1992. — 399 с.

25. *Письмен М.К.* Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. — М.: Химия, 1976. — 208 с.

26. *Смидович Е.В.* Технология переработки нефти и газа. Часть 2. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. — М.: Химия, 1980. — 328 с.

27. *Глущенко И.М.* Химическая технология горючих ископаемых. — К.: Вища школа, 1985. — 447 с.

28. *Масагутов Р.М.* Алюмосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов. — М.: Химия, 1975. — 272 с.

29. *Ганз С.Н.* Синтез аммиака. — Киев: Вища школа, 1983. — 280 с.

30. *Роменский А.В., Казаков В.В., Гринь Г.И.* и др. Ультразвук в гетерогенном катализе. — Северодонецк, 2006. — 289 с.

31. *Волошин М.Д., Зеленська Л.О.* Каталізатори та сорбенти. — Дніпропетровськ: Системні технології, 2001. — 114 с.

32. Катализаторы и процессы с их применением в азотной промышленности / под ред. Н.А. Янковского. Горловка, 1998. — 184 с.

33. *Семенова Т.А., Лейтес И.Л., Аксельрод Ю.В.* и др. Очистка газов. — М.: Химия, 1977. — 488 с.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	3
<b>1. ТЕХНОЛОГІЯ РОЗДІЛЕННЯ ПОВІТРЯ</b> .....	5
1.1. Характеристика сировини та готової продукції .....	5
1.2. Основи розділення повітря глибоким охолодженням ...	9
1.3. Установки розділення повітря глибоким охолодженням .	18
1.4. Технологічна схема установки розділення повітря КТ-70	20
1.5. Технологічна схема установки АКт-15 .....	22
1.6. Очищення повітря від пилу, вологи, діоксиду вуглецю й ацетилену .....	26
1.7. Виділення з повітря інертних (рідкісних) газів .....	29
1.7.1. Отримання аргону .....	30
1.7.2. Отримання неону-гелієвої суміші і неону .....	33
1.7.3. Отримання криптону і ксенону .....	33
1.7.4. Виділення гелію з природних газів .....	34
1.8. Адсорбційне розділення газів .....	36
1.9. Технологія дифузійного розділення повітря .....	39
1.10. Основна апаратура установок низькотемпературного розділення повітря .....	42
1.11. Контроль та регулювання режиму роботи криогенних УРП .....	47
1.12. Питання з охорони праці на установках низькотемпературного розділення повітря .....	50
1.13. Економіка розділення повітря .....	52
Питання для самоперевірки .....	53
<b>2. ОЧИСТКА ПРИРОДНОГО ГАЗУ ВІД СПОЛУК СІРКИ</b> .....	54
2.1. Характеристика сировини та готової продукції.....	54
2.2. Основи гідрування сірчистих сполук в природному газі	55

2.3. Очистка природного газу від сірководню оксидом цинку	58
2.4. Опис технологічної схеми хемосорбційно- каталітичної очистки природного газу від сполук сірки.....	61
2.5. Очистка природного газу від сполук сірки на цеолітах ...	64
2.6. Очистка газів на мембранних установках .....	67
Питання для самоперевірки .....	69
<b>3. КАТАЛІТИЧНА КОНВЕРСІЯ ПРИРОДНОГО ГАЗУ</b>	<b>70</b>
3.1. Теоретичні основи каталітичної конверсії природного газу .....	70
3.2. Каталізатори процесу конверсії метану .....	79
3.3. Технологічні схеми і апарати каталітичної конверсії природного газу .....	81
3.3.1. Технологічна схема отримання синтез-газу в агрегаті синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу .....	81
3.3.2. Технологічна схема парокисневої конверсії природно- го газу під тиском 2 МПа.....	85
3.3.3. Одноступінчаста каталітична конверсія природного газу парокисневою сумішшю .....	91
3.4. Основне технологічне обладнання.....	95
3.4.1. Багаторядкова трубчаста піч .....	96
3.4.2. Шахтний реактор пароповітряної конверсії .....	99
3.5. Контроль і автоматизація процесу конверсії .....	102
Питання для самоперевірки .....	103
<b>4. КОНВЕРСІЯ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ (II) ВОДЯНОЮ ПАРОЮ</b> .....	<b>105</b>
4.1. Теоретичні основи конверсії оксиду вуглецю (II) водяною парою .....	105
4.2. Каталізатори конверсії оксиду вуглецю (II) водяною парою .....	107
4.3. Кінетика конверсії оксиду вуглецю (II) водяною парою.	110

4.4. Технологічна схема двоступеневої конверсії СО .....	114
4.5. Технологічна схема конверсії СО в агрегаті синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу .....	116
4.6. Основне технологічне обладнання агрегату конверсії ...	121
4.6.1. Реактори шахтного типу .....	121
4.6.2. Радіальні реактори .....	124
4.6.3. Комбіновані аксіально-радіальні реактори .....	126
Питання для самоперевірки .....	128
<b>5. ОЧИЩЕННЯ КОНВЕРТОВАНОГО ГАЗУ ВІД ОК- СИДІВ ВУГЛЕЦЮ .....</b>	<b>129</b>
5.1. Очищення конвертованого газу від СО <sub>2</sub> за допомогою моноетаноламіну .....	129
5.1.1. Теоретичні основи процесу .....	130
5.1.2. Технологічні схеми моноетаноламінового очищення газу від СО <sub>2</sub> .....	135
5.1.3. Основні апарати установки моноетаноламінової очис- тки газу.....	144
5.1.4. Автоматизація процесу моноетаноламінового очи- щення газу .....	151
5.2. Очищення газу від СО <sub>2</sub> гарячими розчинами поташу ...	152
Питання для самоперевірки .....	157
<b>6. ТОНКА ОЧИСТКА АЗОТОВОДНЕВОЇ СУМІШІ ВІД ОКСИДІВ ВУГЛЕЦЮ .....</b>	<b>159</b>
6.1. Абсорбція СО мідно-аміачними розчинами .....	160
6.2. Промивання газу зрідженим азотом.....	163
6.3. Метанування .....	166
Питання для самоперевірки .....	176
<b>7. ТЕХНОЛОГІЯ АМІАКУ .....</b>	<b>177</b>
7.1. Готова продукція та сировина для синтезу аміаку .....	177
7. 2. Фізико-хімічні основи технології аміаку .....	179

7.2.1. Рівновага реакції синтезу аміаку .....	179
7.2.2. Механізм і кінетика синтезу аміаку .....	183
7.3. Каталізатори синтезу аміаку .....	191
7.4. Відновлення каталізатору .....	196
7.5. Каталітичні отрути .....	202
7.6. Застосування нових каталізаторів .....	208
7.7. Умови роботи промислових каталізаторів .....	211
7.8. Технологічні схеми синтезу аміаку .....	212
7.8.1. Агрегат з відцентровим циркуляційним компресором .	216
7.8.2 Агрегат потужністю 1360 т/добу аміаку .....	219
7.9. Технологічна схема блоку синтезу аміаку агрегату про- дуктивністю 600 т/добу .....	222
7.10. Устаткування агрегатів синтезу аміаку .....	225
7.11. Компресорні установки .....	232
7.11.1. Установки стиснення технологічного повітря .....	232
7.11.2. Установки для стиснення природного газу .....	237
7.12. Виділення водню з продувних газів .....	244
7.13. Контроль і автоматизація .....	246
7.14. Охорона праці .....	249
7.15. Техніко-економічні показники .....	251
Питання для самоперевірки .....	253
<b>8. ВИРОБНИЦТВО ГАЗІВ ІЗ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН</b> .....	<b>255</b>
8.1. Газифікація палива .....	255
8.1.1. Теоретичні основи газифікації палива .....	255
8.1.2. Технологічна схема газифікації вугілля .....	260
8.1.3. Обладнання газогенераторних установок .....	262
8.2. Розділення коксового газу з метою отримання азотно- водневої суміші .....	265
8.3. Виробництво водню з нафтової сировини .....	271
Питання для самоперевірки .....	276



**9. ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ І КИСНЮ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ**

<b>ВОДИ</b> .....	277
9.1. Властивості і застосування водню і кисню .....	277
9.2. Теоретичні основи процесу .....	279
9.3. Технологічна схема виробництва водню та кисню .....	287
9.4. Матеріальний баланс процесу електролізу води .....	291
9.5. Тепловий баланс електролізера .....	293
9.6. Конструкції електролізерів .....	294
9.7. Техніка безпеки .....	299
Питання для самоперевірки .....	300
Предметний покажчик .....	301
Рекомендована література .....	306
<b>ЗМІСТ</b> .....	309