

# АММИАК

## ВОПРОСЫ ТЕХНОЛОГИИ

Под общей редакцией Н.А. Янковского



**И.М. Демиденко, Н.А. Янковский, В.А. Степанов,  
Б.И. Мельников, Э.Ф. Никитина, Б.В. Кравченко .**

# **АММИАК**

## **ВОПРОСЫ ТЕХНОЛОГИИ**

**Под общей редакцией Н.А. Янковского**

**г.Горловка  
ОАО «Концерн Стирол»  
2001 г.**

**УДК 661.53:66.01**

**К63** Под общей редакцией Н.А. Янковского. Аммиак. Вопросы технологии. Кол-в авторов. - Донецк: ГИК «Новая печать», ООО «Лебедь». 2001. - 497 с. Табл. - 35. Илл. - 66. Библ. - 207 назв.

**ISBN 966-508-499-2**

**Коллектив авторов:**

И.М.Демиденко, Н.А.Янковский, В.А.Степанов,  
Б.И.Мельников, Э.Ф.Никитина, Б.В.Кравченко.

В книге рассмотрены современные технологические схемы синтеза аммиака, существующие в Украине, в СНГ и в ведущих фирмах мира. Рассмотрены варианты модернизации действующих производств, основываясь на конкретном опыте. Показана эффективность мембранных технологий в применении к условиям технологии производства аммиака. Рассмотрены вопросы оптимизации работы узлов конверсии природного газа, а также новые варианты технологических решений по переработке природного газа.

Книга полезна инженерно-техническим работникам, занятым в азотной промышленности, а также преподавателям, аспирантам и студентам старших курсов химико-технологических вузов.

**УДК 661.53:66.01**

Печатается по постановлению Ученого Совета Украинского государственного химико-технологического университета, протокол №7 от 31.08.2000 г.

*Рецензенты:*

Доктор технических наук, профессор  
Доктор технических наук, профессор

И.М.Астрелин  
А.Я. Лобойко

*Технический редактор:*

Г.Н.Корона  
П.А.Новоселов

**ISBN 966-508-499-2**

© Коллектив авторов, 2001.  
© ОАО «Концерн Стирол», 2001.  
© ГИК «Новая печать», 2001.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

<b>Предисловие .....</b>	<b>9</b>
<b>Г л а в а 1. Технологическая схема производства аммиака .....</b>	<b>11</b>
История и тенденции развития производства аммиака .....	11
Технологические схемы производства аммиака из природного газа .....	16
Технологический процесс фирмы «Kellogg» .....	17
Описание технологической схемы .....	18
Технологическая схема моноэтаноламиновой очистки агрегата АМ-76, проект ГИАП (г. Москва) .....	23
Технологическая схема отделения синтеза и выделения аммиака агрегата АМ-76, проект ГИАП (г. Москва) .....	25
<b>1.1. Новые технологические решения производства аммиака ....</b>	<b>26</b>
Аппарат риформинга с газовым обогревом (GHR) .....	29
Технологическая схема процесса AMV .....	30
Отличительные черты технологии Topsøe производства аммиака с низким энергопотреблением .....	31
Схема трубчатой печи риформинга .....	33
Конструкция реактора вторичного риформинга .....	34
Конверсия CO, метанирование .....	34
Синтез .....	35
Колонна синтеза S-200 .....	36
Колонна S-300 без нижнего теплообменника .....	37
<b>1.2. Установка синтеза аммиака мощностью 1850 т/сутки.</b>	
<b>Проект фирмы «Kellogg» .....</b>	<b>38</b>
Описание технологии производства .....	38
Подготовка сырого синтез-газа .....	38
Очистка синтез-газа .....	41
Сжатие синтез-газа и синтез аммиака .....	43
Система охлаждения аммиака .....	45
Отпарная колонна высокого давления для технологического конденсата .....	46
Прочее оборудование .....	46



<b>1.3. Совмещенные схемы производства .....</b>	<b>48</b>
Практика совмещенных процессов производства аммиака и метанола .....	48
Основные фирмы– продуценты метанола .....	50
Технология производства метанола за рубежом:	
Тенденции развития производства и новые разработки .....	51
Конъюнктурно-экономическая и технологическая ситуация на рынке метанола в странах СНГ и в Украине .....	57
Производство метанола с странах СНГ и в Украине .....	59
Краткие предложения фирмы «Химтехнология» по реконструкции производства аммиака с выработкой метанола .....	65
Изменения в действующей схеме производства аммиака .....	66
<i>Описание принципиальной схемы синтеза метанола .....</i>	<i>66</i>
Общие положения .....	66
Принципиальная технологическая схема установки .....	67
Основные преимущества совмещения производства метанола и аммиака .....	68
Интегрированное производство метанола на агрегате аммиака АМ-76 по варианту фирмы «Haldor Topsøe» .....	69
Совмещенная схема производства аммиака и карбамида .....	72
Объединенный процесс «Мицуй Тоагу» .....	75
Объединенный процесс «Снам Проджетти» .....	79
Экономические преимущества интегрального процесса «Снам Проджетти» .....	
<i>Литература .....</i>	

## **Г л а в а 2. Очистка природного газа от сернистых соединений . 123**

Гидрирование сернистых соединений.	
Адсорбция сероводорода .....	123
Тонкая очистка газов от сероорганических соединений на активных поглотителях .....	133
Принципы технологии очистки газа от сернистых соединений .....	134
<i>Очистка природного газа от сернистых соединений на цеолитах .....</i>	<i>139</i>
Некоторые сведения о цеолитах .....	139
Адсорбционная очистка природного газа .....	141
Гидрирование гомологов метана на стадии сероочистки природного газа .....	142

Поисковые исследования по повышению калорийности природного газа, поступающего на стадию гидрирования, за счет снижения концентрации гомологов метана .....	145
Сатурация природного газа .....	146
Очистка газов на мембранных установках .....	151
Общие сведения о мембранном разделении газовых смесей .....	151
Очистка газов от диоксида углерода и сероводорода .....	156
<i>Литература</i> .....	163

### **Г л а в а 3. Каталитическая парогазовая конверсия углеводородов ..... 165**

Конверсия углеводородов .....	165
Деактивация и разрушение катализаторов .....	174
Принципы технологии двухступенчатой парогазовой конверсии природного газа .....	177
<b>3.1. Новое в технологии риформингов ..... 187</b>	
Комбинированный автотермический риформинг (КАР) .....	187
Отличительные особенности КАР .....	189
Риформинг фирмы «UHDE» .....	190
Очистка от диоксидов азота дымовых газов печи первичного риформинга агрегатов синтеза аммиака .....	193
Оптимизация паровоздушной конверсии природного газа и существующих в Украине и СНГ агрегатов по производству аммиака .....	201
Интенсификация работы шахтных конвекторов .....	206
Разделение воздуха на мембранных установках .....	211
Современные методы оптимизации работы первичного риформинга .....	216
Современное состояние технологии химической переработки природного газа .....	224
<i>Литература</i> .....	235

### **Г л а в а 4. Конверсия оксида углерода ..... 236**

Конверсия СО I ступени .....	239
Пассивация и восстановление катализатора СТК СО ....	248
Конверсия СО II ступени .....	249
Кинетика восстановления катализаторов НТК СО .....	253

Отравление низкотемпературного катализатора конверсии оксида углерода .....	257
Отравление НТК соединениями серы .....	259
Образование аммиака в процессах конверсии природного газа и оксида углерода .....	260
<b>4.1. Совершенствование технологии конверсии CO .....</b>	<b>263</b>
Новые разработки в области конверсии монооксида углерода	
Узел низкотемпературной конверсии CO .....	267
Узел очистки от CO <sub>2</sub> .....	268
Промышленные испытания поглотителя каталитических ядов марки НТК-10-ФХМ в качестве защитного слоя катализатора НТК в реакторе поз.104-DB .....	269
Усовершенствованная конструкция конверторов CO .....	271
Аксиально-радиальная концепция фирмы «Ammonia Casale» - основные характеристики и преимущества .....	271
Описание насадки Casale .....	272
Промышленный опыт .....	273
Реконструкция узла НТК CO с учетом очистки «Карсол» .....	274
Новый взгляд на реконструкцию агрегатов .....	275
Проблема метанола при эксплуатации катализатора НТК .....	277
Технологические условия, влияющие на процесс образования метанола .....	278
Селективность катализатора НТК производства ICI .....	280
<i>Литература</i> .....	288
 <b>Г л а в а 5. Очистка сырого синтез-газа от диоксида углерода ..</b>	<b>289</b>
<b>5.1. Некоторые теоретические вопросы абсорбции газов .....</b>	<b>289</b>
Статика абсорбции .....	290
Константа фазового равновесия .....	291
Термодинамика равновесия между фазами .....	291
Кинетика абсорбции .....	293
Устройство абсорбционных аппаратов .....	294
Насадочные абсорберы .....	295
Барботажные (тарельчатые) абсорберы .....	297
Пенообразование и пеногашение в процессах очистки газов ...	299
Закономерность образования газовой эмульсии .....	299
Структура и физико-механические свойства пен .....	302
Механизм действия химических пеногасителей .....	303
<b>5.2. Абсорбция углекислоты аминами .....</b>	<b>308</b>
Скорость абсорбции CO <sub>2</sub> растворами аминов .....	308
Физико-химические основы очистки .....	309

Побочные реакции этаноламинов .....	310
Влияние концентрации и температуры этаноламинов ...	312
Влияние содержания смол в растворе МЭА на поглотительную способность раствора .....	312
Влияние температуры и диоксида углерода на превращение рабочего раствора МЭА в процессе очистки газа .....	313
Исследование термической устойчивости растворов МЭА, не содержащих $\text{CO}_2$ .....	313
Влияние температуры на степень превращения моноэтаноламина в растворах, содержащих $\text{CO}_2$ .....	313
Влияние концентрации $\text{CO}_2$ в растворе на степень превращения МЭА .....	314
Регенерация рабочего раствора моноэтаноламина .....	315
Сравнение показателей работы тарельчатых и насадочных регенераторов .....	319
Очистка газов от диоксида углерода раствором поташа .....	321
<i>Очистка синтез-газа</i> .....	322
Принципы технологии очистки конвертированного газа – процесс «Карсол» .....	322
Промышленные испытания нитрита калия в качестве окислителя низших оксидов ванадия в процессе очистки конвертированного газа от $\text{CO}_2$ раствором «Карсол» .....	336
Принципы технологии моноэтаноламиновой очистки. Агрегат АМ-76 (ГИАП, г. Москва) .....	342
Промышленные испытания нитрита калия в качестве ингибитора коррозии и процесса осмоления моноэтаноламина в узле МЭА-очистки .....	348
Изучение различных добавок, повышающих эффективность абсорбции $\text{CO}_2$ раствором «Карсол» и МЭА .....	354
Повышение эффективности очистки конвертированного газа от $\text{CO}_2$ за счет введения новых добавок в рабочий раствор моноэтаноламина .....	360
Технико-экономическое обоснование по переводу МЭА-очистки агрегата АМ-76 на раствор МЭА, модифицированный добавками тетрагидрофурфурилового спирта метилдизаноламина .....	368
Расчет недостающего количества тепла с паром ( $P=7$ атм) в паровой кипятыльник поз.307 для десорбции $\text{CO}_2$ из поглотителей МЭА без и с добавками ТГФС и МДЭА .....	370
Расход оборотной воды, поступающей в водяные холодильники поз.357, 358 для охлаждения раствора МЭА .....	372

Расчет расхода электроэнергии .....	373
Очистка диоксида углерода от водорода .....	374
<i>Литература</i> .....	383

## Г л а в а 6. Тонкая очистка конвертированного газа от оксида и диоксида углерода (метанирование) ..... 386

Физико-химические процессы метанирования .....	386
Катализаторы метанирования .....	388
Восстановление и пассивация .....	391
Дезактивация .....	394
Принципы эксплуатации катализатора метанирования .....	399
Разогрев и восстановление катализатора .....	400
Особенности пуска и остановки метанатора .....	401
Пассивация и окисление катализатора .....	403
<i>Литература</i> .....	406

## Г л а в а 7. Синтез аммиака ..... 407

Физико-химические основы процесса синтеза аммиака .....	407
Механизм реакции синтеза аммиака на железных катализаторах .....	409
Взаимодействие азота с водородом .....	414
Оптимальные условия ведения процесса .....	416
<i>Катализаторы синтеза аммиака</i> .....	419
Формула катализатора синтеза аммиака .....	419
Структура обычного железного катализатора до восстановления .....	423
Каталитические яды .....	430
Принципы технологии синтеза аммиака .....	443
А. Проект фирмы «Kellogg» .....	443
Б. АМ-76 проект ГИАП (г. Москва) .....	449
Использование продувочных и танковых газов .....	454
Мембранная установка выделения водорода в производстве аммиака .....	455
Мембранная установка выделения водорода «Medal» .....	457
Бидиффузионная схема производства аммиака .....	464
Интенсификация цикла синтеза аммиака .....	466
Необходимость новых катализаторов .....	474
Пассивация катализатора с использованием компрессора синтез-газа .....	481
<i>Литература</i> .....	494

## Предисловие

Современное производство синтетического аммиака в мире основано на высокотемпературной каталитической конверсии природного газа и имеет мощность одного агрегата в основном 1360-1500 т/сут., отдельные агрегаты имеют мощность 2000 т/сут., проектируются агрегаты - 3000 т/сут.

Однако, все они состоят примерно из одинакового ряда последовательных, объединенных в отдельные блоки технологических стадий: сероочистки природного газа, конверсии метана, конверсии СО, очистки синтез-газа от СО<sub>2</sub>, метанирования, компрессии, синтеза аммиака и его выделение в готовый продукт, которые объединены единой системой по энергетическому принципу.

Все перечисленные технологические стадии отличаются в разной степени большой энергоемкостью. Поэтому весь процесс развития производства аммиака можно рассматривать как борьбу за снижение энергопотребления за счет оптимизации технологической схемы производства, усовершенствование конструкции реакторов и отдельных узлов технологии, применение новых типов катализаторов и материалов.

В результате сотрудничества Горловского ОАО «Концерн Стирол» с передовыми зарубежными фирмами накоплен большой положительный опыт в области технологии, промышленного катализа и аппаратного оформления технологических процессов синтеза аммиака, что позволило поддерживать работу агрегатов

аммиака на безубыточном уровне в сложных условиях перехода к рыночным отношениям, резком снижении цены аммиака на мировом рынке и повышении цены на природный газ.

Накопленный опыт в области промышленного катализа изложен авторами в книге [9].

Настоящая книга посвящена проблемам технологии производства аммиака.

В книге рассмотрены варианты существующих схем в Украине и в СНГ, а также все современные схемы ведущих фирм мира, работающих в этой области. Освещены собственные разработки Горловского ОАО «Концерн Стирол», рассмотрены разные варианты модернизации действующих производств, основываясь на конкретном опыте.

В книге показана эффективность мембранных технологий в применении к условиям технологии производства аммиака. Обоснованы теоретические и практические вопросы необходимости модернизации колонн синтеза аммиака. Рассмотрены вопросы оптимизации работы узлов конверсии природного газа с учетом опыта ведущих мировых фирм, вопросы новейших технологий переработки природного газа.

# Глава I.

## Технологическая схема производства аммиака.

### История и тенденции развития производства аммиака.

Одними из наиболее сложных и важных исследований в области неорганической химии были работы по изучению процесса получения аммиака из азота и водорода.

Сразу же после установления К.Бертолле состава аммиака (1784 г.) были сделаны первые попытки синтеза его из элементов. Огромное значение в развитии химии азота имели работы Д.И.Менделеева.

В 1839 г. Ф.Кюльман безуспешно пытался синтезировать аммиак из азота и водорода, пропуская их через раскаленную губчатую платину. Многие ученые наблюдали образование следов аммиака при пропускании электрического тока через смесь азота и водорода. В 1886 г., пытаясь осуществить синтез аммиака, Рамзай и Вильямс пришли к выводу, что этот процесс фактически неосуществим, так как при температуре ниже 1000 °С они не наблюдали взаимодействия азота с водородом, а при более высокой температуре весь аммиак разлагался. Исследования Габера и Нернста, проведенные ими в 1904-1907 гг., позволили установить более точные значения констант равновесия реакции синтеза аммиака. Исходя из принципа Ле-Шателье о смещении равновесия под действием внешнего воздействия и правила фаз Гиббса, указывающих на необходимость учитывать три степени свободы реакции синтеза аммиака, был сделан вывод о возможности синтеза аммиака под высоким давлением. В результате этих исследований Габер и Бош разработали и предложили в 1908 г. к промышленному внедрению замкнутую циркуляционную систему синтеза аммиака. Позднее Митташ и Габер открыли активные катализаторы этого процесса. В 1904 г. В.Н.Ипатьев предложил аппарат для проведения каталитических реакций под высоким давлением - прототип колонны синтеза.

Первая промышленная установка синтеза аммиака по методу Ф.Габера и К.Боша была пущена в сентябре 1913 г. в Германии. Производство его в Германии в период первой мировой войны было значительно расширено. В 20 годы оно начинает быстро развиваться и в других странах. В России в 1918-1919 гг. академик В.Н.Ипатьев с



сотрудниками провел эксперименты по получению синтетического аммиака в аппарате отечественной конструкции на различных катализаторах. В феврале 1919 г. на смешанном молибденово-вольфрамовом катализаторе с примесью оксида алюминия под давлением 7,5 МПа ими был достигнут выход аммиака 6,55 %. Внедрение в промышленность процесса синтеза аммиака в свою очередь вызвало потребность в широких всесторонних исследованиях процесса глубокого охлаждения газов, необходимых для получения азота и производства водорода. Именно в азотной промышленности метод глубокого охлаждения нашел самое широкое применение.

В 1895 г., основываясь на эффекте Джоуля-Томсона - охлаждения реальных газов при их адиабатическом (изохнтальпном) расширении, Линде разработал исключительно простой способ сжижения газов, применив метод глубокого охлаждения для изготовления азотоводородной смеси из коксового газа.

На первых этапах развития производства синтетического аммиака необходимый для этого процесса водород в ряде стран получали громоздким железопаровым методом, разработанным Лавуазье еще в 1783 г.. Данный метод, основанный на попеременном окислении закиси железа  $\text{FeO}$  парами воды до закиси - окиси железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и восстановлении последней водяным газом снова до  $\text{FeO}$ , был малопроизводителен и связан с огромными затратами тепла.

В 1905 г. Линде и Франк разработали метод получения аммиака, основанный на глубоком охлаждении водяного и коксового газа.

Метод глубокого охлаждения коксового газа получил сильную поддержку, когда этим заинтересовалась известная германская фирма холодильных машин Линде в Мюнхене. Установка была пущена в 1926 г. в г. Остендэ и дала столь эффективные результаты, что уже в 1928 г. она была удвоена с внедрением вспомогательных генераторов водяного газа. Так как коксовая промышленность набирала все большее развитие, по инициативе Фридриха Уде из Герне (Рурский бассейн) совместно с сотрудниками фирмы Линде был применен метод глубокого охлаждения для получения азотоводородной смеси из коксового газа.

Первый завод по способу Ф. Уде был пущен в эксплуатацию в 1927 г. при коксохимических печах шахты Монт-Сениз, в Рурской области. Проектная мощность этого завода составляла около 20 000 т аммиака в год.

При этом большое распространение среди новых установок для синтеза аммиака получила система контактных аппаратов изве-

стного итальянского изобретателя Луиджи Казале.

В России в конце 1925 г. на Чернореченском химическом заводе имени М.И.Калинина с помощью итальянской фирмы «Casale» было начато строительство первого завода синтетического аммиака. 9 февраля 1928 г. впервые был получен в промышленном масштабе отечественный синтетический аммиак. Первая очередь установки синтеза аммиака состояла из трех колонн внутренним диаметром 400 мм, работающих под давлением 74,0 МПа. Производительность каждого аппарата составляла 8 т жидкого аммиака в сутки. Для получения водорода был применен железопаровой способ. Азот получали разделением воздуха.

В 1932 г. вступил в строй Березниковский завод синтетического аммиака мощностью по аммиаку 30 000 т в год, а в 1933 г. - Новомосковский азотно-туковый завод. Они были оборудованы колоннами синтеза аммиака внутренним диаметром корпуса 700 мм, работающими под давлением 30 МПа. Проектная производительность их составляла 25 т в сутки. Для производства азотоводородной смеси использовали метод каталитической конверсии полуводяного газа с водяным паром. Очистка газа от диоксида углерода осуществлялась отмывкой водой в скрубберах под давлением 1,6 МПа; от оксида углерода - абсорбцией водными растворами комплексных медно-аммиачных солей под давлением 12 МПа. В 1933 г. и 1938 г. были введены в строй Горловский, Днепродзержинский и Кемеровский заводы, где разделение коксового газа проводили методом глубокого охлаждения (до - 200 °С), а в 1940г. - Чирчикский электрохимический комбинат, где водород получали при электролизе воды.

Таким образом, накануне второй мировой войны страны СНГ имели 7 азотных заводов суммарной мощностью 400 тыс.т синтетического аммиака в год. В 1940 г. выработка аммиака на этих заводах составила 338 тыс.т, что позволяло им занять третье место в мире после Германии и Японии. Азотная промышленность сыграла значительную роль в годы Великой Отечественной войны, так как многие взрывчатые вещества являются продуктами нитрования различных химических веществ азотной кислоты, получаемой из синтетического аммиака.

Еще в довоенный период В.А.Каржавиным и другими были проведены исследования по конверсии метана природных газов и начато строительство Бакинского азотно-тукового завода. Однако, только в 1956 г. был пущен первый на базе конверсии метана природного газа Руставский азотно-туковый завод. С 1958 г. начат пе-

ревод всей азотной промышленности в СССР на природный газ.

При переходе отечественной азотной промышленности на природный газ для получения азотоводородной смеси были применены парокислородная каталитическая конверсия природного газа при низком давлении, высокотемпературная кислородная конверсия под давлением 3 МПа и парокислородная каталитическая конверсия синтез-газа производства ацетилен. Однако, эти схемы требовали применения дорогого и энергоемкого оборудования для разделения воздуха. В связи с этим, в дальнейшем развитие азотной промышленности в странах СНГ было направлено на внедрение двухступенчатого каталитического метода конверсии метана под давлением 3-4 МПа. На первой стадии проводится паровая конверсия метана в трубчатой печи, на второй - паровоздушная конверсия в шахтном конверторе. В настоящее время этот метод является основным методом получения конвертированного газа для производства аммиака.

Разработка новых, так называемых низкотемпературных, катализаторов конверсии оксида углерода позволила значительно упростить схему дальнейшей очистки синтез-газа, так как отпала необходимость применения громоздких и энергоемких методов очистки от СО (медноаммиачная, промывка жидким азотом). В последнее время были значительно усовершенствованы также методы очистки газа от СО<sub>2</sub> в результате применения новых поглотителей (горячий раствор поташа, α-метилдиэтанолламин) и внедрения двухпоточной моноэтанолламиновой очистки. В качестве очистки от каталитических ядов разработаны и внедрены поглотители каталитических ядов. Разработан и применен в схеме производства аммиака метод гидрирования оксида углерода (метанирование). Значительным шагом в азотной промышленности явилось внедрение турбоциркуляционных компрессоров большой мощности с циркуляционным колесом на последней ступени, что позволило значительно снизить капиталовложения и энергетические затраты, уменьшить загрязнение азотоводородной смеси маслом.

По мере развития азотной промышленности в странах СНГ значительно возросли единичные мощности агрегатов производства аммиака. Так, если перед второй мировой войной производительность колонны синтеза составляла 30 т/сутки, в конце 50 годов - 100 т/сутки, в конце 60 - 300÷600 т/сутки, то в настоящее время в азотной промышленности эксплуатируются агрегаты мощностью 1360÷1420 т/сутки и проектируются агрегаты мощностью 2700 ÷ 3000 т/сутки.

За рубежом за последние годы единичные мощности по выработке аммиака возросли и достигли 1500 т/сутки и более.

Внедрению в странах СНГ агрегатов мощностью 1360 т/сутки предшествовало строительство (начиная с 1965г.) ряда агрегатов мощностью 600 т/сутки. Технологическая схема этих агрегатов характеризуется использованием значительной части тепла экзотермических стадий процесса и тепла отходящих газов для получения технологического пара. Однако, эти схемы не объединены в единый энерготехнологический комплекс. Компрессия азотоводородной смеси в агрегатах мощностью 600 т в сутки осуществляется при помощи электрических поршневых компрессоров, циркуляция азотоводородной смеси - посредством турбоциркуляционных компрессоров с электрическим приводом.

Современные агрегаты синтеза аммиака мощностью 1360 т/сутки созданы на основе последних достижений науки и техники, что позволило добиться значительного снижения энергоматериальных и капитальных затрат, обеспечить низкую себестоимость выпускаемой продукции и высокую производительность труда. Всё это достигнуто в результате разработки учеными всего мира совершенных энерготехнологических схем, обеспечивающих высокий к.п.д. использования сырья и топлива, применения высокопроизводительного оборудования, более эффективных центробежных компрессоров и циркуляционных насосов, применения более активных, стабильных и селективных катализаторов, новых эффективных поглотителей, комплексной автоматизации производства. В производстве аммиака применена энерготехнологическая схема с паровым циклом, позволяющая осуществить энергетическую автономию агрегата синтеза. Энерготехнологические агрегаты большой единичной мощности обеспечивают максимальную утилизацию тепла и энергии на всех ступенях технологического процесса. В результате экономического анализа был сделан вывод, что при переходе от одноагрегатной установки мощностью 1350 т/сутки к агрегату мощностью 2700 т/сутки (при сохранении аналогичной технологии во всех ступенях процесса) экономия в капиталовложениях и в эксплуатационных затратах составит примерно 5+7 % на 1 тонну аммиака.

В период с 1963 по 1983 гг давление в процессе конверсии природного газа на аммиачных установках возрастало с 0,7+1,4 до 3,15+3,5 МПа. Известно, что повышение давления конверсии способствует значительной экономии энергии для газового компрессора. Но, как показали исследования, при достижении давления 4,2 МПа эконо-

мия энергии снижается. Практически повышение давления в дальнейшем необходимо только для уменьшения размеров оборудования, так как экономия энергии для крупных установок не наблюдается.

Для аммиачных установок производительностью 540+900 т/сутки пригодно давление синтеза 14,7 МПа, а для установок 1350 т/сутки - 22,4 МПа.

В странах СНГ и за рубежом эксплуатируются более 10 типов установок по производству синтетического аммиака производительностью 1350 т/сутки  $\text{NH}_3$  и более, имеющие ряд недостатков по отдельным технологическим стадиям. В связи с этим для понижения энергоемкости производства аммиака и обеспечения высокой производительности агрегатов с длительным сроком службы катализаторов в технологии производства синтетического аммиака намечена тенденция:

- 1) проведения синтеза аммиака при низких давлениях (7,0+15,0 МПа) и температуре до 300 °С;
- 2) получения синтез-газа при высоком давлении близком к давлению синтеза;
- 3) очистки и осушки синтез-газа на криогенной установке с помощью молекулярных сит;
- 4) снижения потерь аммиака путем адсорбции и дистилляции;
- 5) разработки аппаратуры с низким гидравлическим сопротивлением на всех стадиях процесса;
- 6) повышения энергетического к.п.д. очистки от  $\text{CO}_2$ ;
- 7) применения высокоактивных стабильных в работе катализаторов.

Производство синтеза аммиака не знает перерывов в своем развитии. Его история продолжается.

### **Технологические схемы производства аммиака из природного газа.**

В данном разделе будут рассмотрены две технологические схемы производства аммиака из природного газа.

Первая схема выполнена по проекту фирмы «Kellogg», и разработка и внедрение ее относится к 70 годам. Для удобства читателя мы сохраним обозначения оборудования и основных потоков такими, как было принято у фирмы. Эти обозначения свойственны и всем последующим проектам фирмы «Kellogg». Большинство агрегатов в Украине и странах СНГ выполнены и работают именно на

основе этого базового проекта.

Вторая технологическая схема - это схема агрегата АМ-76, выполненная по проекту ГИАП (г. Москва). Здесь мы в описании схемы также сохраняем фирменные обозначения.

В моментах, где дизайн обоих проектов совпадает в аппаратурном и технологическом отношениях, мы будем рассматривать схему на основе проекта фирмы «Kellogg». Отличие проекта ГИАП будут в этом случае рассматриваться особо.

Оба проекта выполнены по, так называемой, энерготехнологической схеме. Потребность в энергии (пар) обеспечивается, в основном, за счет утилизации тепла реакций. В данной книге проблема энергообеспечения рассматриваться не будет, так как это большая самостоятельная работа. По ходу описания технологических процессов будут делаться ссылки и указания на момент энергообеспечения.

### **Технологический процесс фирмы «Kellogg».**

Предлагаемый технологический процесс предусматривает производство 1360 т/сутки жидкого безводного аммиака из природного газа. Проектом предусмотрена выдача продукционного аммиака при  $(+5)^\circ\text{C}$  или  $(-33)^\circ\text{C}$ .

Основные стадии процесса.

1. Гидрирование сероорганических соединений, содержащихся в природном газе, в сероводород на кобальтмолибденовом катализаторе.
2. Поглощение сероводорода поглотителем на основе оксида цинка.
3. Первичный риформинг очищенного от сернистых соединений природного газа в трубчатой печи при давлении равном  $33,1 \text{ кг/см}^2$  изб.
4. Конверсия остаточного метана, содержащегося в частично конвертированном газе после первичного риформинга, в водород и оксид углерода при повышенных температурах. Стадия вторичного риформинга это стадия, на которой в систему подается воздух для подготовки синтез-газа с необходимым стехиометрическим соотношением азот:водород.
5. Высоко- и низкотемпературная конверсия оксида углерода с одновременным получением эквивалентных количеств водорода.

6. Очистка конвертированного газа от диоксида углерода по методу «Карсол». Этот процесс представляет собой контакт синтез-газа с горячим модифицированным раствором поташа.
7. Метанирование остаточного количества оксида и диоксида углерода для получения очищенного синтез-газа с содержанием оксидов углерода не более 10 ppm.
8. Компримирование очищенного синтез-газа до 331 кгс/см<sup>2</sup> изб. с применением центробежного турбокомпрессора.
9. Конверсия синтез-газа в аммиак при 321,7 кгс/см<sup>2</sup>. Выделение и захолаживание продукционного аммиака.

В проекте агрегата АМ-76 для очистки конвертированного газа от диоксида углерода применяется моноэтаноламиновая очистка.

Печь риформинга как в проекте фирмы «Kellogg», так и в проекте ГИАП (г. Москва) рассчитана для работы при давлении 33,1 кгс/см<sup>2</sup> изб. на выходе из реакционных труб. Это давление было выбрано из следующих соображений:

- 1) понижение мощности, потребляемой компрессором синтез-газа;
- 2) максимальной утилизации тепла реакции;
- 3) повышение эффективности очистки синтез-газа от диоксида углерода;
- 4) оптимизация размеров оборудования и трубопроводов.

Система, рекупирующая тепло реакций, как в проекте фирмы «Kellogg», так и в проекте ГИАП (г. Москва) АМ-76, предусматривает генерирование пара при давлении 105,5 кгс/см<sup>2</sup> изб. При этом уровне давления пар перегревается и используется для технологических нужд в процессе конверсии и для привода турбин компрессорного и насосного оборудования. Для поддержания баланса агрегата по пару служит вспомогательный котел. При проведении начальных стадий пусковых операций и заключительных стадий остановок служит пусковой котел.

Обоими проектами предусматривается оборудование для очистки технологического конденсата от растворенного аммиака, диоксида углерода и других компонентов. В дальнейшем очищенный, в так называемой отпарной колонне, технологический конденсат возвращается для использования в технологии.

### Описание технологической схемы.

Стадии компримирования природного газа, сероочистки, паргазовой конверсии природного газа в две ступени, высоко- и



низкотемпературной конверсии оксида углерода как в проекте фирмы «Kellogg», так и в АМ-76 проекта ГИАП (г. Москва), абсолютно не имеют никаких отличий как в технологической схеме, так и в процессах происходящих на этих стадиях. Поэтому маршрут этого потока мы будем рассматривать на основании проекта «Kellogg».

Природный газ, получаемый на агрегат с давлением от 7 до 17 кгс/см<sup>2</sup> и температурой от (-30) °С до 30 °С, имеет следующий состав, % об.:

N <sub>2</sub>	- 1,45
CO <sub>2</sub>	- 0,08
CH <sub>4</sub>	- 93,70
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	- 3,20
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	- 1,14
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	- 0,32
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> и выше	- 0,11
<b>Всего:</b>	<b>- 100,00</b>

H<sub>2</sub>S - до 20 мг/нм<sup>3</sup> (в пересчете на серу);

этилмеркаптаны - до 20 мг/нм<sup>3</sup> (в пересчете на серу);

дисульфиды и другие сероорганические

соединения - до 15 мг/нм<sup>3</sup> (в пересчете на серу).

Всего сернистых

соединений - до 55 мг/нм<sup>3</sup> (в пересчете на серу).

Природный газ поступает по трубопроводу в сепаратор природного газа поз.120-F, где происходит отделение любой увлеченной потоком газа жидкости. Сухой газ проходит через брызгоотделитель и поступает в компрессор природного газа поз.102-J (рис.1.1).

По ходу природного газа к сепаратору поз.120-F расположен отбор газа на сепаратор топливного газа поз.121-F, где также происходит отделение любой увлеченной потоком газа жидкости. Таким образом, весь поток природного газа разделяется на два: один, основной, через сепаратор поз.120-F поступает на технологию, второй - на использование в качестве топлива для обеспечения необходимой энергии в проведении технологических процессов.

С момента начала запуска установки и до вывода ее на проектную мощность условия работы (по давлению) меняются примерно от 10 кгс/см<sup>2</sup> до 40 кгс/см<sup>2</sup> на выходе из сероочистки. Для обеспечения таких предельных и промежуточных условий работы предусмотрен байпас мимо компрессора поз.102-J. Он применяется в случае, если давление в магистрали позволяет обойтись без включения



компрессора поз.102-J. Компрессор природного газа сконструирован с учетом давления всаса не ниже  $5,5 \text{ кгс/см}^2$  и давления нагнетания  $44 \text{ кгс/см}^2$ .

После сжатия в компрессоре природный газ смешивается с азотоводородной смесью, отбираемой из межступенчатого сепаратора поз.105-F компрессора синтез-газа. В начальные периоды пуска агрегата предусмотрена подача синтез-газа на всас компрессора поз.102-J из заводских сетей. Водород синтез-газа необходим для гидрирования серосодержащих соединений.

Дальше поток природного газа в смеси с синтез-газом поступает на огневой подогреватель поз. 103 - В, где подогревается до температуры  $371-399 \text{ }^\circ\text{C}$ . Затем нагретая смесь поступает в реактор гидрирования поз.101-D и после него в адсорберы поз.102-DA/DB, каждый из которых загружен поглотителем (рис.1.1).

Очищенный от сернистых соединений природный газ выходит из аппаратов сероочистки с давлением примерно  $39 \text{ кгс/см}^2$  и температурой  $370-375 \text{ }^\circ\text{C}$ , смешивается с водяным паром, имеющим давление  $40 \text{ кгс/см}^2$ , температуру  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  и поступает на подогрев в змеевик парогазовой смеси конвекционной зоны печи первичного риформинга, где подогревается примерно до  $510 \text{ }^\circ\text{C}$  и через распределительный коллектор поступает в 504 реакционных трубы первичного риформинга (рис.1.2). В реакционных трубах первичного риформинга происходит конверсия природного газа, температура на выходе из труб составляет примерно  $820 \text{ }^\circ\text{C}$  в зависимости от типа катализатора и срока его работы.

Смесь частично конвертированного газа под давлением порядка  $33 \text{ кгс/см}^2$  по передаточному коллектору поз.107-D поступает во вторичный риформинг поз.103-D (рис.1.3). Паровоздушная смесь, подогретая до температуры  $482 \text{ }^\circ\text{C}$ , поступает во вторичный риформинг, проходя специально сконструированный смеситель и далее в камеру сгорания, расположенную над слоем катализатора.

Выходящий из вторичного риформинга конвертированный газ с температурой  $1002 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $1005 \text{ }^\circ\text{C}$  в АМ-76) и остаточным содержанием метана  $0,35 \%$  (в пересчете на сухой газ) проходит последовательно котлы-утилизаторы поз.101-CA/CB и поз.102-C (рис.1.3). В котлах-утилизаторах генерируется пар давлением  $105,5 \text{ кгс/см}^2$ . За счет отдачи тепла конвертированный газ после котла поз. 102-C имеет температуру примерно  $371 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $593 \text{ }^\circ\text{C}$  максимальная на входе в поз.102-C).

Далее конвертированный газ в смеси с паром при температуре примерно 371 °С подается вверх высокотемпературного реактора СО поз.104-DA, проходит через слой катализатора, где оксид углерода реагирует с паром с образованием эквивалентных количеств водорода и диоксида углерода. Вследствие экзотермичности реакций газ выходит из реактора с температурой примерно 430 °С, проходит котел-утилизатор поз.103-С, где в процессе получения пара давлением 105,5 кгс/см<sup>2</sup> охлаждается до 332 °С. Конвертированный газ после котла поз.103-С проходит трубное пространство теплообменника поз.104-С, где происходит его дальнейшее охлаждение газом, поступающим в метанатор, с температурой 210-217 °С подается в реактор низкотемпературной конверсии оксида углерода поз.104-DB (рис.1.3).

Описанный участок технологической схемы, параметры процесса идентичны для агрегата Kellogg и АМ-76. Дальше в проекте Kellogg конвертированный газ направляется на очистку горячим раствором поташа «Карсол», а в агрегате АМ-76 - на моноэтаноламиную очистку.

Конвертированный газ, выходящий из НТК, содержит примерно 70 % сухого газа и 30 % пара. Газ охлаждается (проходит закалку) путем впрыска технологического конденсата до температуры 197 °С и проходит два газовых кипятильника поз.105-CA/CB, затем проходит теплообменник поз.106-С, где охлаждается до 82 °С. В сепараторе поз.102-F происходит отделение технологического конденсата, а конвертированный газ поступает на очистку от СО<sub>2</sub> в абсорберы поз.101-EA/EB.

Выходящий из сепаратора поз.102-F неочищенный синтез-газ разделяется на два потока и поступает в низ абсорберов (рис.1.5). Газ поднимается в абсорберах снизу вверх, а встречным потоком движется модифицированный раствор поташа. Верхняя часть абсорбера орошается «бедным» раствором «Карсол», а нижняя часть - «полубедным». Очищенный синтез-газ с содержанием СО<sub>2</sub> не более 0,1 % покидает абсорберы, объединяется в один поток и поступает на метанирование.

Насыщенный раствор выходит из нижних кубов абсорберов и поступает на регенерацию в регенераторы поз.102-EA/EB (рис.1.4).

По выходу из абсорберов синтез-газ проходит через брызгоотделители и поступает в сепаратор газа после очистки от СО<sub>2</sub> поз.103-F для того, чтобы в потоке, поступающем в поз.136-С и далее в поз.104-С (рис.1.4) и метанатор поз.106-D, обеспечить отсутствие увлеченной жидкости или взвешенных жидких частиц. Температура

синтез-газа после теплообменника поз.104-С поднимается до 316 °С. Технологический газ поступает в метанатор поз.106-D сверху и проходит через слой никелевого катализатора, где происходит конверсия остаточных оксидов углерода в метан и воду. За счет экзотермичности реакции температура на выходе из метанатора поднимается приблизительно до 364 °С (рис.1.3).

Синтез-газ из метанатора путем теплообмена с питательной водой котлов охлаждается в теплообменнике поз.114-С приблизительно до 143 °С, после чего проходит воздушный холодильник поз.115-С и с температурой примерно 43°С поступает в сепаратор поз.104-F.

В схеме аммиака АМ-76 после подогревателя воды высокого давления еще установлен и подогреватель воды низкого давления, поступающей на деаэрактор.

В сепараторе синтез-газ проходит брызгоотделитель, установленный в верхней его части, и поступает на всас компрессора синтез-газа поз.103-J.

Состав газа после метанатора:

$H_2$  - 73,9 %

$CH_4$  - 1,1 %

$N_2$  - 25,0 %

$CO+CO_2$  - < 10 ppm.

Очищенный синтез-газ с соотношением водорода к азоту 3:1 и примерно 1,4 % моль инертнов (метан и аргон) поступает в компрессор поз.103-J (рис.1.6). Сжатый в четвертой ступени свежий синтез-газ с давлением 336,2 кгс/см<sup>2</sup> и температурой 127 °С поступает в конечный холодильник поз.124-С компрессора синтез-газа, где охлаждается до 39 °С. Свежий синтез-газ соединяется с рециркулирующим потоком, который поступает в циркуляционную ступень компрессора при давлении 313,6 кгс/см<sup>2</sup>; после компрессии газа его давление равно 334,9 кгс/см<sup>2</sup>. Этот поток представляет собой приблизительно 81 % вес. от общего потока по выходу из компрессора и только 19 % вес. свежего газа.

Смесь циркуляционного и свежего газа поступает в аммиачный холодильник поз.117-С, где охлаждается до (-4)+(-12)°С (рис.1.7). Затем газ поступает в сепаратор поз.106-F, где аммиак сепарируется и выдается в сборник. Газ поступает в теплообменник поз.179-С, где подогревается до 31 °С, затем в теплообменник поз.121-С, (рис.1.8), где подогревается до 141 °С и поступает в колонну синтеза поз.105-D.

Пройдя катализаторные слои колонны синтеза поз.105-D, смесь синтез-газа с аммиаком охлаждается в теплообменнике поз.122-С, подогревает питательную воду в теплообменнике поз.123-С и далее проходит межтрубное пространство теплообменника поз.121-С, охлаждаясь до 57 °С, затем поступает в воздушный теплообменник поз.180-С, где охлаждается, примерно, до 40 °С, проходит межтрубное пространство теплообменника поз.179-С и с температурой 18÷20 °С поступает в сепаратор поз.126-F, где происходит выделение аммиака. Выделившийся жидкий аммиак направляется в сборник поз.107-F, а циркуляционный газ - на всас циркуляционной ступени компрессора поз.103-J.

Жидкий аммиак из сепараторов поз.106-F и поз.126-F поступает в сборник жидкого аммиака поз.107-F с давлением 15,8 кгс/см<sup>2</sup> и температурой 14 °С. Из поз.107-F аммиак подается в расширительный сосуд первой ступени (поз.110-F) аммиачного компрессора поз.105-J с давлением 6,8 кгс/см<sup>2</sup> и температурой 12 °С откуда подается в расширительный сосуд второй ступени поз.111-F, где поддерживается давление 1,7 кгс/см<sup>2</sup> и температура (-12) °С. Из поз.111-F жидкий аммиак поступает в расширительный сосуд третьей ступени (поз.112-F) аммиачного компрессора поз.105-J, где поддерживается давление 0,01 кгс/см<sup>2</sup> и температура (-33) °С. Газообразный аммиак, откачиваемый компрессором из расширительных сосудов, охлаждается в воздушном теплообменнике поз.127-С, жидкий аммиак стекает в сборник поз.109-F, откуда опять попадает в расширительный поз.110-F. Из расширителя поз.112-F производственный аммиак с температурой (-33) °С выдается насосами на склад.

### **Технологическая схема моноэтаноламиновой очистки агрегата АМ-76, проект ГИАП (г. Москва).**

Конвертированный газ выходит из конвертора низкотемпературной конверсии СО поз.117 с температурой не выше 250 °С и давлением примерно 26 кгс/см<sup>2</sup>, проходит закалку в узле заковки поз.145, где охлаждается путем впрыска технологического конденсата до 180 °С. Газовый поток разделяется на две части - одна часть газа проходит газовые кипятивильники поз.306 А/В, где отдает тепло МЭА раствору, а вторая часть газа поступает на обогрев генераторов-ректификаторов (рис.1.9).

Газ после кипятивильников поз.306 А/В поступает в сепаратор поз.309, где сепарируется влага, соединяется с байпасным газом и

поступает на обогрев встроенных газовых теплообменников-генераторов поз.901 Г<sub>1</sub>, 901 Г<sub>2</sub>, 901 В, выходя из теплообменников сепарируется от влаги в сепараторе поз.915 Г и поз.915 В, объединяется снова в один поток. Объединенный газовый поток поступает в теплообменник газ/газ поз.119, где охлаждается газовым потоком, выходящим из абсорбера. После теплообменника поз.119 конвертированный газ охлаждается в воздушном холодильнике поз.120 до 40 °С и поступает в сепаратор поз.123, где происходит отделение влаги. Из сепаратора поз.123 конвертированный газ поступает в низ нижнего куба абсорбера поз.301, орошаемый «полубедным» раствором МЭА. Далее поднимается вверх и поступает в нижнюю часть верхнего участка абсорбера, орошаемого «бедным» раствором МЭА. Очищенный газ с содержанием CO<sub>2</sub> не более 0,1 % выходит из абсорбера поз.301, проходит трубное пространство теплообменника поз.119 и с температурой 97 °С поступает в трубное пространство теплообменника поз.116, где подогревается газом, выходящим из теплообменника поз.115, до температуры 280+320 °С и поступает на метанатор.

Схема метанирования и процесс аналогичны процессу фирмы «Kellogg».

Насыщенный раствор моноэтаноламина выходит из куба нижней части абсорбера поз.301, разделяется на два потока и поступает на верх регенераторов поз.303 А/Б, стекает по тарелкам верхней части регенераторов противотоком движущимся снизу парам воды и CO<sub>2</sub>. С нижних кубов верхней части отбирается «полубедный» раствор, объединяется в один поток и насосами поз.317 А/Б прокачивается через встроенные теплообменники регенераторов, воздушный холодильник поз.313, холодильник поз.358, где охлаждается водой и поступает в емкость поз.325, откуда насосами поз.315 А/Б подается на орошение нижней части абсорбера (рис.1.9).

Раствор из нижних кубов регенераторов («бедный» раствор) объединяется в один поток и насосами поз.316 А/Б прокачивается через встроенные теплообменники регенераторов поз.303 А/Б, воздушный холодильник поз.312, водяной холодильник поз.357 и поступает в емкость поз.320, откуда насосами поз.314 А/Б подается на орошение верхней части абсорбера поз.301.

Выделившийся в процессе регенерации диоксид углерода охлаждается в воздушном холодильнике поз.321 и выдается потребителю.

## Технологическая схема отделения синтеза и выделения аммиака агрегата АМ-76, проект ГИАП (г. Москва).

Синтез-газ, пройдя стадию метанирования, поступает на всас компрессора синтез-газа поз.401 (поз.103-J, рис.1.6). После сжатия в компрессоре свежий синтез-газ из четвертой ступени компрессора при температуре 40 °С и давлении примерно 320 кгс/см<sup>2</sup> поступает в нижнюю часть колонны конденсации поз.605 (рис.1.10). В колонну конденсации поз.605 также поступает циркуляционный синтез-газ с температурой 55 °С. Из колонны конденсации поз.605 газовая смесь поступает в трубное пространство аммиачного испарителя поз.606, где охлаждается до температуры (-6) + (+3) °С за счет испарения жидкого аммиака, поступающего из переохладителя поз.905 А, 905 Г аммиачно-холодильной установки А и Г. Охлажденная газовая смесь снова поступает в колонну конденсации поз.605, где сепарируется аммиак, а газ с температурой 40+49 °С поступает в теплообменник газ/газ поз.602, где подогревается до температуры 170+200 °С газом, выходящим из подогревателя питательной воды поз.603. После теплообменника поз.602 газ поступает на колонну синтеза поз.601, где идет реакция конверсии аммиака и, пройдя встроенный теплообменник, с температурой 320+340 °С поступает в подогреватель питательной воды поз.603. Охладившись в теплообменнике поз.603 до 200 ÷ 215 °С (отдав тепло питательной воде котлов), газ поступает в трубное пространство теплообменника поз.602, где охлаждается до 65 ÷ 75 °С, проходит воздушный холодильник поз.604, где охлаждается до температуры 40+45 °С и поступает в сепаратор поз.621. В сепараторе происходит выделение аммиака, а газ подается на всас циркуляционной ступени компрессора синтез-газа.

Выделившийся в сепараторе поз.621 и в колонне конденсации жидкий аммиак поступает в сборник продукционного аммиака поз.610. Из сепаратора поз.621 аммиак выходит с температурой 5 ÷ 40 °С, а из колонны конденсации поз.605 - с температурой (-2) ÷ (+7) °С.

Из сборника аммиака поз.610 жидкий аммиак, охлаждаясь в аммиачном холодильнике поз.918 А, с температурой (-10) ÷ (-16) °С (рис.1.11) поступает в расширительный сосуд поз.917 А, газообразный аммиак из которого отсасывается АХУ «А». Из расширителя поз.917 А жидкий аммиак поступает в аммиачный холодильник поз.918Б и далее в расширитель поз.917 Б, где поддерживается температура (-33) °С. Газообразный аммиак из расширителя поз.917 Б отсасывается АХУ «Б».

Продукционный аммиак из расширителя поз.917Б насосами поз.923 А/Б выдается на склад жидкого аммиака (рис.1.12).

## 1.1. Новые технологические решения производства аммиака.

Процесс LCA - ведущий процесс ICI.

Схема процесса LCA представлена (рис.1.13). Она описана в ряде публикаций [1,2,3] и здесь подробно обсуждаться не будет.

Обозначения к рис.1.13:

1 – воздух, 2 - сырьевой газ, 3 - утилизация аммиака, 4 - аммиачный газ на компрессор охлаждения, 5 - жидкий аммиак, 6-19 т/ч, 7 - ловушка, 8 – охладитель, 9 - сосуд для мгновенного испарения, 10 - двухступенчатое охлаждение с помощью мгновенного испарения (показана одна ступень), 11-топливный газ, 12 – пар, 13- продувка контура, 14 – сатуратор, 15 - вторичный риформинг, 16 - десатуратор, 17- конвертор, 18 - конвертор аммиака, 19 – пар, 20 – к подогревателю воздуха, 21, 22 - топливный газ, 23 - к котлу, 24 - низшая теплотворная способность топлива 12,6 Мвт, 25 - удаление  $\text{CO}_2$  за пределы предприятия, 26 – метанатор, 27 - сушилки газа.

Основные стадии процесса таковы :

**Риформинг - реактор с газовым обогревом (GHR)** рис.1.14. В новой технологии тепло реакции вторичного риформинга используется для обогрева реактора первичного риформинга посредством теплопередачи через трубки с катализатором. Катализатор GHR занимает площадь на порядок меньше, чем камера сгорания традиционного реактора, работающая при атмосферном давлении; высота GHR в два раза меньше. Кроме того, здесь нет длинных, сложных коммуникаций, связывающих реактор с остальными частями установки, а также паровых котлов высокого давления и пароперегревателей.

Конструкция и размер GHR обеспечивают очень компактную и гибкую схему, позволяют значительно снизить протяженность высокотемпературных трубопроводов в зоне реактора. В GHR нет никаких горелок, отсутствуют какие-либо требования относительно работы по графику. Отсутствие высокотемпературных сжигателей в установке первичного риформинга значительно снижает выбросы  $\text{NO}_x$  в атмосферу по сравнению с традиционными риформинг-установками.



Отсутствие обогрева пламенем исключает необходимость стабилизации работы при высоких скоростях потоков при пуске, как это необходимо делать в традиционных установках для достижения хорошего распределения газа по трубкам. Перегревы труб с катализатором также исключены. Поэтому нет опасности прогара реакционных труб, как это случается при пуске традиционных установок. GHR может безопасно работать даже если скорости потоков составляют 12 % от проектных. Такой метод запуска в сочетании со значительно сниженными расходами потоков заметно сокращает время, необходимое для приведения установки в рабочее состояние, и потери энергии из-за сбросов в атмосферу.

Прекращение подачи углеводородного сырья в традиционном риформинге требует прекращения подачи технологического воздуха и снижения тепловой нагрузки (разгрузка по топливу) первичного риформинга. В LCA-процессе линии сырья и воздуха взаимосвязаны, при неисправности одной из них другая прекращает работу автоматически, что обеспечивает безопасную остановку производства.

«Горячий» запуск LCA-процесса можно повторить уже через 2-4 часа, это позволяет восстановить работу установки после нарушений гораздо быстрее и безопаснее, чем при традиционном процессе.

Одностадийная конверсия CO LCA- процесса использует один изотермический реактор конверсии CO. В этой системе вместо обычных двух используется один реактор; но для рекуперации тепла по-прежнему используется циркуляция воды. Специальный изотермический катализатор конверсии на основе меди высоко активен и стабилен, так что может работать при температурах, превышающих температуры в традиционном реакторе низкотемпературной конверсии; кроме того, этот катализатор хорошо приспосабливается к высоким концентрациям CO в технологическом газе. Катализатор на основе меди гораздо менее опасен для окружающей среды, чем хромосодержащий катализатор конверсии; он позволяет бережно использовать низкие паровые соотношения на стадии риформинга, избегая при этом проблем «перевосстановления» катализатора.

**Разделение по разности давлений.** Для достижения нужного теплового баланса в GHR между выделением тепла в блоке вторичного риформинга и потреблением тепла в блоке первичного риформинга количество добавляемого воздуха превосходит стехиометрически необходимое для производства аммиака. Для удаления избыточно-



го азота используется система разделения по разности давлений (PSS). В этой системе удаляется также диоксид углерода, который иначе все равно пришлось бы удалять в большом жидкостном скруббере. В этой разделительной системе по-новому используется хорошо известные принципы короткоциклового абсорбции (PSA). Система не имеет энергетических ограничений по удалению  $\text{CO}_2$  и успешно заменяет довольно сложную комбинацию абсорбера, регенератора и жидкостных циркуляционных систем, используемых на более традиционных заводах.

**Компрессор синтез-газа.** Схема LCA-процесса, включающая маленький двухступенчатый компрессор синтез-газа GHR, может работать при давлении, превышающем нормальное давление риформинга; благодаря этому, а также низкому давлению в контуре синтеза, можно использовать компрессор простой конструкции.

**Синтез аммиака низкого давления.** В начале 1980 годов ICI Katalco представила усовершенствованный катализатор синтеза аммиака, специально приспособленный для синтеза при низких давлениях порядка 60 бар. Это позволило включить в схему контур синтеза низкого давления и, благодаря этому, снизить требования к компрессору и упростить конструкцию элементов контура синтеза.

В процессе LCA потребность в сырье и топливе на технологию составляет 6,44 млн. килокалорий на тонну  $\text{NH}_3$  по сравнению с около 7,0 млн. килокалорий на тонну, которые требуются для современных аммиачных заводов с низким потреблением энергии. Это значительное сокращение потребностей в сырье и топливе данного процесса достигается за счет рецикла процессного отбросного тепла; сэкономленное при этом топливо может использоваться в цикле газовой турбины с коэффициентом полезного действия около 45% для удовлетворения потребности в энергии процесса.

Другими факторами, которые способствуют существенному повышению КПД, являются :

- эксплуатация при низком соотношении пара;
- значительно сниженная потребность энергии для удаления  $\text{CO}_2$ ;
- существенно пониженные уровни инертных веществ, что сокращает потребность в энергии для синтеза;
- ускоренный запуск, что дает возможность сократить потребность в энергии при пуске.

## Аппарат риформинга с газовым обогревом (GHR).

Принцип работы GHR ясен из представленного рисунка (рис.1.14). Некоторые рабочие и конструктивные факторы, влияющие на общие характеристики работы, необходимо обсудить. Технологические вопросы работы GHR довольно ясны.

Конвертированный газ, выходящий из вторичного риформинга с температурой примерно 900 °С, охлаждается в GHR, отдавая тепло для реакции первичного риформинга. При этом газ проходит через зону, в которой может образовываться металлическая щель. Это происходит в результате коррозии при миграции углерода в поверхность металла. Образование углерода термодинамически выгодно при пониженных температурах и подавляется при очень высоких температурах (обычно более 800 °С для отходящего газа вторичного риформинга). Ниже 500 °С скорость образования углерода мала и проблем не возникает. При конструировании GHR фирма «ICI» много внимания уделила проблеме возможного образования углерода и «пыления» металла. Были подобраны специальные материалы и сплавы, интенсифицирован теплообмен с помощью «труб-оболочек», которые окружали трубки, содержащие катализатор, разработано специальное оребрение труб и т.д.

При конструировании и разработке реактора вторичного риформинга значительное внимание было уделено минимизации его тепловой инертности. Низкая тепловая инертность способствует быстрому запуску установки, сокращает термически неустойчивые состояния, которые обязательно возникают при запуске, остановке, неисправности системы. Использование катализатора вторичного риформинга с низкой термической инерцией обеспечило простую конструкцию GHR, поскольку технология создания монолитных катализаторов, работающих во вторичном риформинге, известна фирме «ICI» и составляет предмет НОУ-ХАУ. Катализатор новой конфигурации обеспечивает хорошую конверсию метана, однако, структура катализатора вызывает некоторое увеличение перепада давления вследствие того, что монолиты забиваются пылью и твердыми частицами из технологического газа. Необходимо периодически менять верхнюю часть катализатора.

Ведущие фирмы мира в области проектирования и строительства аммиачных заводов постоянно ищут пути уменьшения энергоемкости производства. Много усилий было направлено на разработку методов уменьшения потребления электроэнергии в производстве.

В частности, предлагаются системы для выделения и рециркуляции водорода из продувочного газа цикла синтеза, который приходится извлекать из контура синтеза для предотвращения накопления аргона, метана и других инертных газов. Для этой цели предлагаются криогенные и мембранные установки. Схему и принцип работы мембранной установки авторы приведут в соответствующем разделе. Предлагаются новые, менее энергоемкие процессы очистки конвертированного газа от диоксида углерода; предложены новые методы повышения эффективности катализатора. Кроме того, широко применяется реконструкция колонн синтеза с внедрением новых эффективных внутренних насадок.

### Технологическая схема процесса AMV.

Для новых заводов разработаны комплексные процессы, которые включают упомянутые выше и другие энергосберегающие усовершенствования, которые трудно внедрить в уже существующие заводы. В качестве примера можно привести процесс Braun Puzifier [19], который в настоящее время используется на нескольких крупных заводах, а также, процесс AMV, предложенный фирмой «ICI», который внедрен в эксплуатацию мощностью 1120 т/сутки на предприятии Cilinc.

В процессе Braun Puzifier первичный риформинг преднамеренно работает в менее жестких условиях, чем на обычном заводе. Парогазовая конверсия проводится не до 8+10 % содержания метана, а гораздо выше. Это дает возможность экономить топливо для обогрева печи. Для того, чтобы обеспечить конверсию большого количества метана во вторичном риформинге, в реактор подается дополнительное количество воздуха (больше стехиометрических условий) по азоту. Избыточный азот удаляется вместе с аргонном, метаном и другими инертными примесями в криогенной системе непосредственно перед компрессором синтез-газа. Уровень инертнов в контуре синтеза, таким образом, гораздо ниже, чем на обычном заводе, и продувочный газ снова циркулирует в криогенной системе. Для компенсации более низкой утилизации тепла компрессор технологического воздуха имеет привод от газовой турбины, работающей на обедненной смеси, причем горячий выхлоп этой турбины используется для предварительного подогрева первичного воздуха для горелок печи первичного риформинга.

В процессе AMV подобным же образом снижают преднамеренно степень конверсии метана на стадии первичного риформинга,

за этот счет перегружают вторичный риформинг по метану и получают конвертированный газ со сверх стехиометрической долей азота из-за подачи дополнительного количества воздуха. Избыточный азот и инертные газы удаляются в обычной криогенной установке системы удаления продувочного газа. Есть еще одна особенность, которая отличает этот процесс от традиционного. Около половины требуемого процессного пара вырабатывается путем испарения повторно используемого процессного конденсата (извлеченного из конвертированного газа после конверсии CO) непосредственно в сырьевой газ риформинга в сатураторе. Важной особенностью такого новшества является устранение жидких отходов. Контур синтеза работает при низком давлении - 85 бар, что дает возможность использовать одноступенчатый компрессор синтез-газа. Необычным является и то, что компрессор свежего синтез-газа и компрессор рециркуляции газа являются отдельными машинами, и каждая из них приводится в движение электричеством, используя ток, вырабатываемый генератором. Генератор установлен на приводе воздушного компрессора, который сам приводится в движение паровой турбиной. Установка генератора дает возможность обеспечить электропитание для всех приводов установки, если пар высокого давления не выдается за границы установки.

Компрессор свежего синтез-газа установлен выше по потоку от метанатора по двум причинам: газ, выходящий из системы очистки конвертированного газа от диоксида углерода Selexol, имеет низкую температуру (-10 °C) и его можно сжимать более эффективно; сжатие обеспечивает подогрев его достаточным для поддержания теплового баланса стадии метанирования. Разработанный фирмой «ICI» катализатор для синтеза аммиака, составляющий предмет НОУ-ХАУ фирмы, как и прежде, основан на железе, но имеет специальные промоторы, обеспечивающие хорошую работу при низком давлении. Конвертор синтеза аммиака имеет три слоя катализатора с внутренним теплообменником, но имеет существенно большие размеры, чем обычный реактор для низкого давления синтеза аммиака.

### **Отличительные черты технологии Topsøe производства аммиака с низким энергопотреблением.**

Технология Topsøe производства аммиака включает хорошо известную схему: обессеривание, первичный и вторичный риформинг, двухступенчатую конверсию CO, удаление диоксида углерода,

метанирование, компрессию, синтез аммиака и выделение продукта.

На рис.1.15 изображена технологическая схема, иллюстрирующая некоторые новые разработки, которые включают:

- предриформинг природного газа и нефти;
- воздушный компрессор, приводимый в действие газовой турбиной с установленным под ним котлом;
- горелку с форсунками для печи вторичного риформинга;
- метанирование при высоком давлении;
- исключение из схемы пароперегревателя после печи первичного риформинга;
- пароперегреватель после СТК и в цикле синтеза;
- колонну синтеза S-250;
- колонну S-50 с «горячей стеной»;
- установку совмещенного производства аммиака и метанола.

Технология Топсое производства аммиака с низким энергопотреблением достаточно гибкая и может быть приспособлена к конкретным требованиям такого проекта. Она может использоваться в тех случаях, когда необходимо обеспечить максимальный расход природного газа, вообще для снижения расхода энергии.

Схема системы газоподготовки представлена на рис.1.16.

В отделениях обессеривания и риформинга углеводородное сырье смешивается с рециркулирующим водородом, а удаление серы происходит в процессе гидрогенизации и адсорбции на оксиде цинка. Очищенное сырье подают в отделение риформинга, где из него при реакции с паром и воздухом получают синтез-газ. Тепло, полученное при рекуперации в отделении риформинга, используется для подогрева технологических потоков, а также для получения перегретого пара и подогрева питательной воды для котла. После вторичного риформинга технологический газ охлаждается в котле до температуры входа в реактор СТК СО.

**Предриформинг.** Адиабатический предриформинг может применяться для парового риформинга углеводородного сырья, включая широкий спектр его разновидностей - от природного газа до тяжелой нефти. Процесс проводится в адиабатическом реакторе со стационарным слоем катализатора, который устанавливается до печи первичного риформинга. В реакторе предриформинга все высшие углеводороды полностью превращаются в смесь оксида углерода, водорода и метана. За этой эндотермической реакцией следуют экзотермические реакции метанирования и конверсии СО, которые обеспечивают химическое равновесие между оксидами углерода,

метана, водорода и воды. В целом реакция является эндотермической в случае использования в качестве сырья природного газа, а в случае использования нефти она становится слабо экзотермической.

В последнее время интерес к использованию предрифформинга на аммиачных агрегатах существенно вырос. На новых агрегатах предрифформинг используется, если имеются ограничения на экспорт пара, для решения проблем, связанных с непостоянным составом сырья, а также для дополнительной защиты от серы катализатора первичного риформинга.

На рис.1.16 показана предпочтительная схема, которая может быть использована как на уже работающем, так и на новом агрегате. В результате разогрева сырья после реактора предрифформинга до 650 °С расход тепла в трубчатой печи риформинга снижается на 25 %.

### **Схема трубчатой печи риформинга.**

В основе проекта печи риформинга лежит концепция печи с боковым подогревом, которая обеспечивает оптимальное использование труб, изготовленных из высоколегированных сплавов. Применение бокового подогрева приводит также к увеличению срока службы катализатора, благодаря, более точной регулировки температуры.

Печь первичного риформинга (рис.1.17) агрегата аммиака представляет собой двухуровневый аппарат (с двумя параллельными камерами нагрева), но с одной дымовой трубой. Печь имеет два входных распределительных коллектора и один передаточный коллектор, соединенный с трубами несколькими горячими коллекторами.

Воздух для сжигания распределяется между горелками патрубком, расположенным под рабочими площадками. Смотровые окна для проверки работы горелок находятся на дальних стенках на трех уровнях.

Камеры обогрева разделены на несколько отделений. Для каждого двух отделений, по одному в каждой камере, устанавливается один горячий коллектор, соединенный с холодным коллектором посредством переходника и фланцевого соединения. Для того, чтобы свести к минимуму проблемы, связанные с термическим удлинением, выход на вторичный риформинг обычно устанавливается из центра печи первичного риформинга.

## Конструкция реактора вторичного риформинга.

Реактор вторичного риформинга (рис. 1.18) агрегата аммиака фирмы «Н.Торсое А/О» представляет собой аппарат высокого давления, футерованный огнеупорным материалом с вводом газа и воздуха сверху и выходом газа снизу. Доступ в реактор осуществляется через верхнюю горловину аппарата, фланец которой является опорой для крепления горелки.

Основой для катализаторной полки является слой, состоящий из кусков высокочистого алюминия, который, в свою очередь, поддерживается сводом, сделанным специальным образом из перфорированных керамических плиток оксида алюминия. Катализаторная полка покрывается слоем перфорированных плиток, предотвращающих смещение катализатора под действием потока газа.

При обычном режиме эксплуатации не предусматривается орошение водой или водяной рубашки. Однако устанавливается водораспределитель и водяной коллектор, чтобы обеспечить возможность временного орошения водой в случае нарушения огнеупорной футеровки. Весь аппарат окрашен специальной краской, изменяющей цвет при увеличении температуры. Это очень облегчает контроль температуры поверхности аппарата.

Огнеупорная футеровка изготавливается монолитной отливкой или пылением и имеет огнеупорный слой оксида алюминия и изолирующий огнеупор. Для того, чтобы избежать контактирования между корпусом и футеровкой, на корпусе через определенные интервалы устанавливаются ограничители. Огнеупорная футеровка обычно рассчитывается на температуру корпуса от 120 до 150 °С.

## Конверсия СО, метанирование.

Фирмой «Торсое» применяется обычная двухступенчатая конверсия СО на ВТК и НТК (рис. 1.19).

После первой стадии среднетемпературной конверсии - рекупируется тепло, необходимое для получения или перегрева пара. Тепло реакции после НТК используется для подогрева питательной воды. Диоксид углерода выделяется на стадии очистки, а остаточное содержание СО и СО<sub>2</sub> проходит стадию метанирования. Подробная информация стадии очистки конвертированного газа от СО<sub>2</sub> носит конфиденциальный характер и не может быть опубликована. Основные технологии, используемые в настоящее время, при



очистке газа от  $\text{CO}_2$ :

- процессы, основанные на комбинации физической и химической абсорбции (такие, как процесс с  $\alpha\text{МДЭА}$ );
- процессы, основанные на химической абсорбции (такие, как процессы с применением горячего карбоната калия или процессы с использованием аминов).

Применение процесса с  $\alpha\text{МДЭА}$  позволяет использовать все энергосберегающие приемы, включая проведение риформинга при низком соотношении пар:углерод, что позволяет свести к минимуму потребление энергии.

### Синтез.

Почти все аммиачные агрегаты, работающие по технологии фирмы Topsoe, используют так называемый цикл синтеза S-200 (рис.1.20) с хорошо известной насадкой с «непрямым» охлаждением между полками.

Еще большей степени конверсии по сравнению с циклом синтеза S-200, можно добиться, добавив третью катализаторную полку, то есть с насадкой S-300. В некоторых случаях используется конфигурация S-250, работа которой обеспечивается двумя колоннами - двухполочной (S-200) и следующей за ней однополочной (S-50). Цикл синтеза S-250 до некоторой степени энергетически более эффективен, чем S-200, и имеет определенные преимущества по сравнению с S-300.

Кроме колонны, цикл синтеза включает в себя:

- пусковой подогреватель;
- осуществление рекуперации тепла путем производства и (или) перегрева (особенно в случае с колонной S-250) пара высокого давления и подогрева питательной воды для котла;
- приточно-отточный теплообменник (горячий теплообменник) для подогрева сырья;
- водяной холодильник, где конденсируется часть производственного аммиака;
- холодильники, работающие в двух температурных режимах для дальнейшей конденсации товарного аммиака;
- теплообменники «газ/газ» (холодные теплообменники) на входе в каждый холодильник для использования тепла, забираемого при охлаждении;
- сепаратор производственного аммиака.



Введение свежей АВС в цикл синтеза осуществляется перед последним холодильником, где большая часть производственного аммиака уже сконденсирована. Следы диоксида углерода и водяных паров удаляются при конденсации в последнем холодильнике. Риск отравления катализатора синтеза этими продуктами исключается без использования молекулярных сит для осушки свежего газа. С точки зрения энергетики такая система является высокоэффективной. Попытка получить дополнительную экономию энергии за счет установки молекулярных сит и введения свежего газа после сепаратора не гарантирует 100 % успех и не может оправдать дополнительные инвестиции. Кроме того, это связано с риском попадания пыли от сит в колонну.

Продувочный газ отбирается из цикла синтеза после второго холодного теплообменника как раз перед точкой, где вводится свежая АВС. В этой точке газ содержит максимальное количество инертных. Как правило, продувочные газы направляются в систему регенерации продувочных газов для выделения из них водорода. Выделенный водород возвращается в процесс и вводится на соответствующей стадии в компрессор синтез-газа.

### Колонна синтеза S-200.

Конструкция насадки S-200 колонны синтеза без нижнего теплообменника (рис. 1.21) обладает следующими характеристиками:

- принцип радиального распределения потока обеспечивает возможность использования катализатора с мелкими частицами при очень низком перепаде давления. В стандартной конструкции общий перепад давления по реактору составляет менее  $2 \text{ кгс/см}^2$  при размере частиц катализатора от 1,5 до 3 мм;
- малый размер частиц катализатора обеспечивает наиболее эффективное использование всего объема катализатора. Диффузионные проскоки ничтожно малы во всех участках катализаторных полок, и дальнейшее уменьшение размеров частиц не привело бы к большему эффекту. Главный результат, достигаемый при использовании катализатора с мелкими частицами в колонне с радиальным распределением потока, заключается в увеличении активности катализатора на 40 % при тех же объемах его загрузки в колонну, по сравнению с тем случаем, когда из-за ограничений, вызванных перепадом давления, приходится использовать катализатор с крупными частица-

ми;

- «непрямое» охлаждение между полками обеспечивает хорошее использование всего объема катализатора и высокую степень конверсии за один проход, так как при этом исключается нежелательное разбавление частично конвертированного газа байпасным охлаждающим газом;
- опыт промышленной эксплуатации свидетельствует о том, что работа колонны с насадкой типа S-200 в высшей степени стабильна, температуры на полках легко поддерживаются на необходимых уровнях и режим работы колонны можно без труда контролировать в заданных параметрах.

Конструкция насадки S-200 колонны синтеза была также усовершенствована разработкой и внедрением новых газораспределительных панелей, которые улучшили распределение потока на полках и снизили стоимость колонны. Новые панели используются как при строительстве новых колонн, так и при реконструкции существующих колонн байпасного типа в колонну с радиальным распределением потока типа S-200, независимо от того, были ли они первоначально построены по проекту Topsøe или другой кампании.

### **Колонна S-300 без нижнего теплообменника.**

Фирмой разработана колонна с радиальным распределением потока и двумя межполочными теплообменниками (рис.1.22).

По сравнению с колонной S-200 колонна S-300 обеспечивает либо те же эксплуатационные характеристики при меньших объемах загрузки катализатора синтеза, либо более высокую степень конверсии за счет полного использования третьей полки. В последнем случае рабочие показатели и объем загрузки катализатора будут соответствовать насадке S-250. Инвестиции для строительства цикла синтеза с насадкой S-300 несколько ниже, однако, в случае S-300 тепло реакции рекупируется при более низкой температуре, что должно быть принято во внимание при решении вопроса о выборе между насадкой S-300 и более дорогой S-250.

## **1.2. Установка синтеза аммиака мощностью 1850 т/сутки. Проект фирмы «Kellogg».**

### **Описание технологии производства.**

Для удобства изучения конкретной технологической схемы авторы сохраняют условные номера оборудования и материальных потоков, введенные для своих проектов фирмой «Kellogg». Эти номера и наименования потоков сохраняются с первого проекта аммиачного производства и действуют по настоящее время.

Технология производства аммиака основывается на системе конверсии с теплообменом фирмы «Kellogg» (KRES) и передовом аммиачном технологическом процессе фирмы «Kellogg» (KAAP), которые лицензированы фирмой М.В.Келлогг. Технология включает конверсию природного газа под высоким давлением с теплообменом в сочетании с контуром синтеза низкого давления, основанном на высокоактивном, не содержащем железа катализаторе синтеза аммиака.

Процесс состоит из следующих стадий:

- подготовка сырого синтез-газа;
- очистка синтез-газа;
- компремирование синтез-газа и синтез аммиака;
- система охлаждения аммиака;
- отпарная колонна высокого давления для технологического конденсата.

Упрощенная блок-схема аммиачной установки приведена на рис.1.23.

#### **Подготовка сырого синтез-газа.**

Сырой синтез-газ производится из природного газа в четыре основных этапа (рис.1.24):

- сжатие, подогрев и обессеривание подаваемого природного газа;
- паровая конверсия углеводородного сырья в конверторе-теплообменнике;
- паровая конверсия углеводородного сырья в автотермическом конверторе с подачей необходимого количества воздуха для обеспечения требуемого количества азота для синтеза аммиака ;
- конверсия оксида углерода в полученном синтез-газе и генерирование пара до стадии конверсии CO.

Природный газ принимается на входе в установку и расходуется в качестве сырья и топлива. Сначала газ проходит стадию очистки, находящуюся за пределами установки аммиака, где удаляются попутные взвешенные твердые частицы и капли. После очистки природный газ сжимается, проходит входной сепаратор поз.144-F и подается на сероочистку после подогрева в технологическом подогревателе поз.104-B.

Очищенное от серы сырье затем разделяется на два потока, причем 70 % потока направляется в автотермический риформинг поз.103-D, а остаток - в риформинг с теплообменником поз.100-C. Каждый входящий поток смешивается с паром среднего давления, часть которого ранее использовалась для отпаривания технологического конденсата. Количество пара, смешиваемого с сырьем таково, чтобы общее количество пара, включая пар, добавленный в обогащенный воздух и добавляемый непосредственно в очищенный от серы газ, поддерживало бы соотношение пар:углерод на уровне около 3,6:1.

Потоки подаваемой смеси (смесь пара с подаваемым газом) направляются и в автотермический конвертор поз.103-D, и в конвертор с теплообменником поз.100-C, предварительно подогретыми в технологическом нагревателе поз.104-B.

Подогретое сырье для автотермического реактора смешивается с обогащенным воздухом, содержащим около 29 % кислорода (по сухому воздуху), для обеспечения стехиометрического соотношения азот:водород в цикле синтеза аммиака. Эти два потока смешиваются в камере смешивания (порция) автотермического реактора. Тепло, выделяемое при частичном окислении сырья, обеспечивает необходимое поступление энергии для реакции конверсии. Получающийся газ после горения проходит вниз, сквозь слой никелевого катализатора конверсии.

Обогащенный кислородом воздух, подаваемый в автотермический конвертор, получается смешиванием окружающего воздуха с газообразным кислородом, вырабатываемым установкой разделения воздуха. В качестве установки разделения воздуха могут применяться как криогенные установки, так и мембранные. Обогащенный воздух сжимается воздушным компрессором поз.101-J/JM и подогревается в технологическом нагревателе поз.104-B. Пар среднего давления непрерывно подается в обогащенный воздух во входной патрубок змеевиков подогревателя поз.104-B, чтобы обеспечить постоянство потока в случае аварийного останова воздушного компрессора.

Газовое сырье, подаваемое в реактор с теплообменником поз.100-С, смешивается с дополнительным количеством пара среднего давления и проходит через трубки с открытым концом конвертирующего теплообменника. Эти трубки заполнены никелевым катализатором конверсии. Конвертированный газ на выходе из трубок смешивается с газом, вышедшем из автотермического конвертора. Смешанный поток проходит через межтрубное пространство риформинга-теплообменника, обеспечивая поступление тепла для реакции конверсии в трубках.

Газ на выходе из риформинга-теплообменника охлаждается с образованием пара высокого давления в котле-утилизаторе конвертированного газа поз.101-С. Перегрев пара высокого давления производится в змеевиках перегрева пара технологического нагревателя поз.104-В.

После генератора пара высокого давления поз.101-С поток проходит через высоко- поз.104-D<sub>1</sub> и низко- поз.104-D<sub>2</sub> -температурные конверторы оксида углерода. На этом этапе СО реагирует с паром, образуя равные количества водорода и диоксида углерода. Реакция конверсии является обратимой и экзотермичной. Скорость реакции увеличивается при увеличении температуры, а степень конверсии - при уменьшении. Предусматриваются две стадии конверсии с промежуточным перегревом пара высокого давления в теплообменнике поз.103-С и подогревом питательной котловой воды в теплообменниках поз.123-С, поз.131-С (поз.186-С), расположенных между двумя реакторами поз.104-D<sub>1</sub> и поз.104-D<sub>2</sub> для регулирования температуры газа на входе в реактор поз.104-D<sub>2</sub>.

Два реактора конверсии, с одним слоем катализатора каждый, установлены друг на друге вертикально для экономии занимаемого места и затрат. Поток технологического газа поступает сверху вниз через слои катализатора. В каждом конверторе используется свой катализатор, каждый катализатор имеет свои особые преимущества. Относительно дешевый и долговечный железооксидный катализатор производит основную часть конверсии. Более предпочтительное равновесное состояние в низкотемпературном конверторе (НТК), достигаемое на медном катализаторе, позволяет значительно сократить расход пара на полную конверсию СО.

Поток газа, выходящего из НТК, обеспечивает все потребление энергии в системе очистки от СО<sub>2</sub> за счет теплообмена в теплообменнике поз.105-С. Тепло, отходящее с газами, покидающими НТК, используется для производства пара низкого давления и для подог-

рева питательной воды котла-утилизатора в теплообменнике поз.106-С. Вода, сконденсировавшаяся в этих теплообменниках, отделяется от газа в нижней части сепаратора сырого газа поз.102-F<sub>1</sub> (рис.1.25).

Технологический конденсат из сепаратора сырого газа поз.102-F<sub>1</sub> перекачивается в отпарную колонну поз.150-G для удаления растворенных газов и побочных продуктов реакции конверсии СО (рис.1.24), чтобы снова использовать воду для подпитки котла утилизатора.

Сырой синтез-газ направляется на очистку от диоксида углерода (рис.1.25).

### **Очистка синтез-газа.**

Очистка конвертированного газа основана на технологии αМДЭА. Тонкая очистка от остаточного содержания СО и СО<sub>2</sub> осуществляется на стадии метанирования (поз.106-D). Технология с применением активированного αМДЭА разработана фирмой «BASF».

Необработанный синтез-газ поступает в нижнюю часть абсорбера СО<sub>2</sub> поз.101-Е и контактирует противотоком с «бедным» раствором αМДЭА по насадке. Газ, выходящий сверху абсорбера поз.101-Е, содержит примерно 500 ppm об. СО<sub>2</sub> (по сухому газу), в барабане-сепараторе верха абсорбера (поз.102-F<sub>2</sub>) освобождается от унесенной жидкости.

Насыщенный раствор αМДЭА из нижней части абсорбера регенерируется, проходя через этап понижения давления на гидравлической турбине поз.107-ЈНТ, за которой следует десорбция СО<sub>2</sub> в регенераторе поз.102-Е. Мощность, утилизируемая в турбине, обеспечивает часть энергии, необходимой для привода насоса «бедного» раствора αМДЭА поз.107-Ј/ЈА.

Десорбер СО<sub>2</sub> выполнен в виде трех секций, наверху находится секция кипения под низким давлением, внизу - секция отпаривания. Насыщенный раствор αМДЭА из абсорбера СО<sub>2</sub> поступает в секцию кипения низкого давления, давая СО<sub>2</sub>, выделившемуся при понижении давления, легко покинуть раствор. Раствор перетекает вниз через насадочную колонну. Насос «полубедного» раствора поз.117-Ј/ЈА перекачивает раствор из секции кипения низкого давления в верхнюю часть секции отпаривания через теплообменник для «бедного»/«полубедного» раствора поз.112-С, который утилизирует тепло «бедного» раствора, выходящего снизу десорбера. Секция отпаривания работает при температуре около 110 °С под давлением

1,34 кгс/см<sup>2</sup> абс. Тепло, необходимое для кипения раствора αМДЭА, обеспечивается газами, покидающими НТК (газовый кипятильник поз.105-С).

«Бедный» раствор, отобранный снизу десорбера, охлаждается до 50 °С в теплообменнике для «бедного» раствора питательной воды котла-утилизатора поз.103-С и в холодильнике «бедного» раствора поз.112-С. Охлажденный раствор перекачивается насосами «бедного» раствора αМДЭА поз.107-JA/JB/JC на верх абсорбера.

Верхняя часть десорбера CO<sub>2</sub> оснащена тарелками для промывки и охлаждения получаемого CO<sub>2</sub> до 38 °С перед тем, как он покинет аппарат. Питательная вода добавляется в циркуляционный поток системы удаления CO<sub>2</sub>, который перекачивается закалочным насосом десорбера CO<sub>2</sub> поз.106-J/JA и охлаждается в закалочном холодильнике десорбера CO<sub>2</sub> поз.107-С.

В технологии αМДЭА циркулирует водный раствор, содержащий «активатор» и номинальный 40 % эквивалент амина. Этот раствор химически связывает CO<sub>2</sub> из технологического газа, а остальные компоненты газа - незначительны. В раствор добавляются присадки для подавления пенообразования.

Очищенный синтез-газ по выходу из абсорбера CO<sub>2</sub> подогревается до 320 °С газами, покидающими метанатор, в теплообменнике для входящих/ выходящих газов метанатора поз.114-С, за которым следует нагреватель метанатора поз.172-Г, который утилизирует насыщенный пар высокого давления (рис.1.26).

Метанатор поз.106-D содержит слой никелевого катализатора, на котором происходит реакция CO<sub>2</sub> и СО с водородом, дающая метан и воду. Общее количество оксидов углерода, покидающих метанатор, меньше 5 ppm об. Реакции метанирования высокоэкзотермичны, из-за чего температура синтез-газа повышается от 320 °С на входе до 340 °С на выходе из метанатора.

Тепло отходящих газов метанатора утилизируется теплообменом с поступающими в метанатор газами. Затем они доохлаждаются до 30 °С в холодильнике поз.130-С на всасывающей линии компрессора синтез-газа поз.103-J. Сконденсировавшаяся вода удаляется в сепараторе поз.104-F на всасе компрессора поз.103-J, вода возвращается в сепаратор поз.102-F<sub>1</sub> насосом поз.140-J/JA для конденсата из отходящих газов метанатора. Часть синтез-газа на выходе из поз.104-F возвращается в линию подачи сырьевого газа для использования водорода на стадии сероочистки. Синтез-газ, питающий контур синтеза аммиака, проходит через осушитель на молекулярных



ситах (поз.109-ДА/ДВ рис.1.26). В осушителях используют адсорбенты, удаляющие воду и следы  $\text{CO}_2$  до остаточного содержания менее 1 ppm об. Пока один аппарат с молекулярными ситами находится в работе, другой регенерируется продувочным газом из установки выделения продувочных газов (PGRU) (поз.160-L), нагретым насыщенным паром высокого давления до 200 °C в нагревателе регенерации молекулярных сит (поз.183-C). Очищенный на молекулярных ситах продувочный газ используется как топливо для технологического нагревателя поз.104-B.

### **Сжатие синтез-газа и синтез аммиака.**

Синтез-газ сжимается центробежным компрессором поз.103-J с приводом от турбины. Установка КААР требует наличия только одноступенчатого компрессора, который также имеет одно циркуляционное колесо.

Реактор КААР (рис.1.26) использует новый, патентованный, высокоактивный катализатор синтеза аммиака фирмы «Kellogg» и спроектирован с применением практики межстадийного охлаждения для более эффективного использования катализатора. Свежий синтез-газ сжимается примерно до 90+100 кгс/см<sup>2</sup> абс., смешивается с рециркулирующим водородом высокого давления из PGRU и рециркулирующим газом из контура синтеза внутри компрессора поз. 103-J перед входом на колесо рецикла компрессора.

Сжатый газ подогревается в теплообменнике входящих/выходящих газов с аммиачного конвертора перед непосредственной подачей в реактор. Предусмотрена возможность байпасирования газа мимо теплообменника для регулирования температуры входящих газов.

Реактор КААР является вертикальной конструкцией с горячей стенкой, которая включает три промежуточных теплообменника для регулирования температуры радиально-проточных слоев катализатора. Отдельная рубашка с кольцевым пространством для охлаждения корпуса высокого давления реактора синтеза аммиака не нужна.

Первый слой катализатора содержит промотированный магнетитовый катализатор. Следующие три слоя содержат графитовый катализатор, промотированный рутением (катализатор КААР). Каталитические слои расположены так, что каждый из них пропускает весь объем синтез-газа. Реакция проходит со значитель-



ным подъемом температуры в каждом слое.

Передовой способ получения аммиака фирмы «Kellogg» (КААР), в основу которого положено создание нового высокоэффективного катализатора, обеспечивает достижение очень высоких экономических показателей. Технология КААР впервые применила катализатор не на основе железа. Катализатор был разработан совместно фирмами «Kellogg» и «Бритиш Петролеумш». Этот новый катализатор синтеза отличается, прежде всего активным элементом из благородного металла - рутением на углеродном носителе. Формула катализатора составляет НОУ-ХАУ фирм. Катализатор обладает активностью, в 20 раз превышающую активность магнетита. Эффективность катализатора сохраняется при высоких концентрациях аммиака и в широком диапазоне соотношений азота и водорода. Равнозначно важной является очень высокая эффективность катализатора при низком давлении и низкой температуре. Фирма «Энгельгард Корпорейшен» является исключительным изготовителем катализатора КААР для передового способа производства аммиака фирмы «Kellogg.»

Благодаря радиально-проточной конструкции слоев три промежуточных теплообменника расположены в центре слоев 1, 2 и 3. Синтез-газ, выходящий из последнего каталитического слоя, покидает конвертор и охлаждается в первом котле-утилизаторе контура синтеза перед тем, как вернуться в качестве охлаждающей среды в промежуточный холодильник первого каталитического слоя. Подогретый выходящий газ затем снова охлаждается во втором котле-утилизаторе контура синтеза. Свежее сырье подается в трубное пространство второго и третьего промежуточных холодильников, подгревая газ до реакционной температуры контактом с горячими выходящими газами второго и третьего слоев.

После утилизации тепла во втором котле-утилизаторе контура синтеза, выходящие газы конвертора охлаждаются дальше посредством теплообмена с поступающими газами, а затем охлаждающей водой в холодильнике выходящих газов аммиачного конвертора. Из-за высокой степени конверсии (от 20 до 22 % об.), достигаемой в реакторе КААР, точка росы выходящих из конвертора газов намного выше температуры газа из холодильника выходящих газов аммиачного конвертора. Это переносит значительную часть нагрузки по конденсации аммиака непосредственно на систему охлаждения водой, а не на систему аммиачной холодильной установки.

Охлажденные выходящие газы аммиачного конвертора далее конденсируются в блочном аммиачном холодильнике. Этот специально сконструированный холодильник охлаждает выходящие газы теплообменом между парами аммиака, возвращаемыми из сепаратора, и жидким аммиаком, кипящим при четырех разных температурах. Холодильник состоит из многочисленных концентрически вложенных трубок, проходящих через секторы с кипящим аммиаком. Циркулирующие пары синтез-газа проходят через центральные трубки, а выходящие из конвертора газы противотоком проходят через кольцевые пространства. Таким образом, выходящие газы охлаждаются снаружи аммиаком, а изнутри - парами из сепаратора аммиака. Большая часть аммиака из отходящих газов конвертора конденсируется в блочном холодильнике, а жидкий продукт сразу же отделяется в следующем за ним сепараторе аммиака.

После выхода из сепаратора часть газа направляется в скруббер очистки газа высокого давления для предотвращения накопления в контуре синтеза метана или аргона. Остаток циркулирующих паров из аммиачного сепаратора подогревается в блочном холодильнике как описано выше, направляется в компрессор синтез-газа и смешивается со свежим сырьем контура синтеза, затем используется для подачи в конвертор.

Жидкость из сепаратора аммиака вскипает в емкости испарителя аммиака. Образовавшийся пар, главным образом инертные газы, передаются в скруббер очистки низкого давления. Остающийся жидкий аммиак передается в систему аммиачной рефрижерации.

### **Система охлаждения аммиака.**

Четырехступенчатая система охлаждения аммиака обеспечивает охлаждение для конденсации аммиака в контуре синтеза, утилизации аммиака из выпускаемых газов и охлаждение подпиточного газа для компрессора синтез-газа (рис.1.26).

Система охлаждения состоит из двухблочного центробежного компрессора с двумя промежуточными холодильниками, конденсатора хладагента (охладителя), приемника охладителя и испарителя. Предусмотрена возможность для контактного охлаждения и выпуска газов, растворенных в жидком аммиаке в контуре синтеза.

Пары аммиака из второго блока компрессора охлаждения аммиака охлаждаются и конденсируются в аммиачном конденсаторе, затем поступают в приемник охладителя. Инертные газы и

несконденсированные аммиачные пары из приемника охладителя поступают в секцию контактного холодильника наверху приемника, где аммиак конденсируется и сливается обратно в сосуд. Инертные газы, содержащие пары аммиака из приемника охладителя, смешиваются с газами вскипания из испарителя аммиака и поступают в аммиачный скруббер низкого давления, а в конце - в топливную систему.

### **Отпарная колонна высокого давления для технологического конденсата.**

Технологический конденсат из сепаратора сырого газа утилизируется и повторно используется на установке производства аммиака. Технологический конденсат может содержать до 1000 ppm вес. аммиака, до 3000 ppm  $\text{CO}_2$  и 1000 ppm метанола, высших спиртов и аминов. Перед направлением на местный отстойник конденсата этот конденсат отпаривается противоточным контактированием с паром среднего давления в отпарной колонне. Полученный конденсат будет содержать примерно 5 ppm вес. аммиака, 5 ppm  $\text{CO}_2$ . Суммарное содержание метанола и высших спиртов около 35 ppm вес., а аминов - около 10 ppm. Отпаренный конденсат может также содержать до 2,5 ppm металлов.

Отпаривание технологического конденсата производится в насадочной колонне. Пар по выходу из верха колонны смешивается с дополнительным паром и возвращается в процесс как часть сырьевого смешанного газа для системы конверсии синтез-газа. Необработанный технологический конденсат подогревается выходящим из десорбера паром в теплообменнике, затем подается сверху на насадку колонны. Очищенный конденсат после прохождения через теплообменник для входящего и выходящего потоков десорбера охлаждается в холодильнике отпаренного конденсата перед направлением в местный отстойник конденсата, а затем используется в системе пара высокого давления (рис.1.24).

### **Прочее оборудование.**

1. Установка криогенного разделения воздуха для производства газообразного кислорода с чистотой 95,3 % об..
2. Пусковой холодильник/нагреватель устанавливается для облегчения восстановления катализатора низкотемпературной конверсии CO и предварительного нагрева метанатора в ходе процедуры запуска установки. Водород для восстановления

НТК образуется при конверсии природного газа с последующей очисткой его на стадиях ВТК, НТК и удаления  $\text{CO}_2$ ; этот водород (синтез-газ) отбирается по выходу из абсорбера  $\text{CO}_2$ . Отстойник, фильтр и резервуар хранения αМДЭА.

Пусковой газовый горелочный подогреватель устанавливается для активирования свежезагруженного катализатора в аммиачном конверторе и для нагрева катализатора до температуры самоподдержания реакции.

Продувочный газ высокого давления из контура синтеза направляется в аммиачный скруббер высокого давления. Выделившиеся газы из системы охлаждения направляются в аммиачный скруббер низкого давления. В обоих насадочных колоннах аммиак абсорбируется промывочной водой. После поглощения аммиака газ из аммиачного скруббера высокого давления поступает в криогенную систему выделения продувочных газов для выделения азота и водорода, а газ после аммиачного скруббера низкого давления используется как топливо в первичном конверторе природного газа (рис.1.27). Смешанный раствор из обоих скрубберов поступает в колонну дистиляции аммиака. Жидкий аммиак на орошение верха колонны поступает из системы охлаждения.

Пары аммиака сверху колонны удаляются в конденсатор охладитель, где они конденсируются и утилизируются как конечный продукт. Тепло для отпарной колонны обеспечивает кипятильник, в который подается пар среднего давления. Устройство криогенного выделения продувочных газов (PGRU) входит в состав установки производства аммиака. На PGRU поступает продувочный газ высокого давления (не содержащий аммиака) из скруббера высокого давления. Здесь он осушается и очищается, а затем, обогащенный водородом, газ возвращается на компрессор синтез-газа. В PGRU применяется система двухстадийного вскипания, дающая два потока обогащенного водородом газа: один - с давлением контура синтеза, другой - с давлением питающего газа на всасывающей линии. Образующие абгазы с низким давлением (менее  $3 \text{ кгс/см}^2 \text{ абс.}$ ) используются для регенерации молекулярных сит, осушки питающего газа, а затем - в топливной системе.

Для защиты системы пара высокого давления применяется набор систем подачи химических добавок. Они включают подачу гидразина для контроля уровня кислорода, подачу аммиа-

ка для контроля уровня pH и систему подачи фосфатов для предупреждения образования накипи.

Читатель имеет теперь возможность сравнить проекты фирмы «Kellogg» 70 годов, которые работают в Украине и странах СНГ и новые проекты 80-90 годов.

### **1.3. Совмещенные схемы производства.**

В последнее время внимание исследователей привлекли совмещенные схемы производства аммиака и метанола, аммиака и опресненной воды, аммиака и карбамида.

#### **Практика совмещенных процессов производства аммиака и метанола.**

В последние годы возрос интерес к производству метанола на аммиачных установках.

Основанием перехода от аммиака к метанолу является то, что производство аммиака/карбамида - развитая отрасль индустрии повсюду в мире. В развитых странах потребность в этих продуктах имеет или постоянный характер, или падает. В результате этого большое количество заводов работает на сниженной мощности.

Эксплуатация установки ниже максимальной мощности нежелательна, так как расход сырья и амортизационные отчисления на него остаются постоянными, следовательно, эффективность установки будет понижаться. В этой ситуации необходимо рассмотреть конвертирование неиспользованных мощностей производства аммиака при их совмещении с производством метанола.

В общем, спрос на метанол, и в особенности на его производные продукты, больше чем на аммиак.

В зарубежных странах (Великобритания, США, Германия и др.) существует практика совмещенных процессов получения аммиака и метанола. Отечественная практика не имеет примеров совмещенного производства аммиака и метанола.

Метанол является одним из важнейших продуктов органического синтеза. В связи с расширением сферы его применения, в настоящее время к этому продукту проявляется особый интерес. Метанол является сырьем для получения таких важных продуктов, как

формальдегид, уксусная кислота, метилгалогениды, метиламиды. Метанол применяется как метилирующий агент (например, для получения диметилтерефталата, метилметакрилата, метилацетата, метиланилина), как растворитель для красителей и лекарственных средств, как добавка к топливам (теплотворная способность метанола примерно вдвое меньше, чем у бензина, но метанол обладает высоким октановым числом). Он может применяться в качестве топлива на электростанциях, как заменитель автомобильного бензина или в смеси с ним.

В последние годы значительно расширяется использование метанола для производства метилтретбутилового эфира (МТБЭ), применяемого в качестве антидетонационной добавки к бензину [5].

Метанол замечателен тем, что после истощения нефтяных запасов он может стать исходным сырьем для синтеза почти всего ассортимента продуктов, которые дает современная нефтехимия.

Широкие возможности использования метанола обусловлены, в частности, относительной простотой его получения, разнообразием источников сырья (синтез-газ для производства метанола может быть получен переработкой природного газа, угля, тяжелых остаточных нефтяных фракций, отходов различных производств).

Спрос на метанол будет увеличиваться в связи с тем, что в последние годы появились новые разработки с использованием метанола в качестве топлива в, так называемых, топливных элементах. В январе 2001 г. второй в мире производитель мобильных телефонов - компания Motorola - сообщила об открытии, сделанном учеными в лаборатории компании и в Национальной лаборатории в Лос-Алamosе (США).

Разработана миниатюрная батарейка, которая может заменить собой все существующие традиционные батарейки в лэптопах, сотовых телефонах и других устройствах.

Новые миниатюрные элементы используют метанол. При взаимодействии метанола с кислородом воздуха вырабатывается электроэнергия.

В качестве катализатора в метаноловом элементе прямой реакции используется обычно смесь платины и рутения.

Автомобильная компания FORD разработала модель автомобиля с двигателем, использующим новую технологию THINK FCS из топливного элемента на метаноле. Об этом компания THINK, являющаяся предприятием компании FORD Motor Company, сообщила в январе 2000 года.

Ожидается повышение роли государств Ближнего и Среднего Востока, а также Африки как поставщиков метанола на мировой рынок. Их совокупный экспорт данного товара, как прогнозируют [6], увеличится с 2053 тыс.т в 1990г. до 4430 тыс.т в 2001году. Вывоз его из Канады, соответственно, возрастет с 1489 тыс. до 1836 тыс.т.

Государства Центральной и Южной Америки, чей экспорт относительно невелик (в 1990г. в целом 700 тыс.т), к 2001г. станут крупными экспортёрами метанола. Предполагается, что в 2001г. объём их экспорта достигнет 2340 тыс.т [6].

В таблице 1.1 приведены данные по мировому производству и потреблению метанола по 2005 г.

**Таблица 1.1 Мировое производство и потребление метанола (мт).**

<b>ПОСТАВКА</b>	<b>1998 г.</b>	<b>1999 г.</b>	<b>2000 г.</b>	<b>2001 г.</b>	<b>2002 г.</b>	<b>2003 г.</b>	<b>2004 г.</b>	<b>2005 г.</b>
Наличие мощностей	32747	35079	36972	36972	38172	38815	39422	39822
Производство фактическое	25872	26827	28191	29189	29901	30774	31671	32566
Неиспользуемые мощности	6875	8252	8781	7783	8271	8041	7751	7256
Коэффициент использования производственных мощностей	79 %	76 %	76 %	79 %	78 %	79 %	80 %	80 %
<b>СПРОС</b>								
Формальдегид	9120	9293	9625	9918	10255	10719	11076	11350
МТБЭ	6993	7204	7768	7828	7906	7968	8184	8195
Уксусная кислота	2274	2591	2729	3090	3121	3139	3155	3477
Диметилтерефталат	584	584	581	588	588	590	591	562
Метилметакрилат	728	769	789	822	840	888	919	974
Газ/топливо	598	623	663	675	695	716	741	763
Растворители	1078	1110	1164	1218	1256	1297	1323	1345
Прочие	4497	4653	4872	5050	5240	5455	5682	5900
Общий спрос	25872	26827	28191	29189	29901	30774	31671	32566
Баланс (спрос-поставка)	0	0	0	0	0	0	0	0

### **Основные фирмы продуценты метанола.**

В технологии метанола преобладает прогрессивный способ получения метанола при низком давлении, разработанный фирмами

«ICI» (Великобритания) и «Lurgi» (ФРГ). Впервые процесс низкого давления был разработан фирмой «ICI» и внедрен в производство в 1968г. на заводе этой фирмы в Биллингеме (мощн.180,0 т/год). Несколько позже аналогичный процесс разработала западногерманская фирма «Lurgi» (1970-1971гг.). Собственный процесс низкого давления разработала японская фирма «Мицубиси». Эти процессы рассчитаны на применение в качестве сырья природного газа, различных нефтяных фракций.

Ниже приводится перечень основных фирм-производителей метанола:

**Фирмы Соединенных Штатов Америки:**

- «Beaumont Methanol»
- «Lyondell Petrochemical Co»
- «Quantum Chemical Corp.»
- «Borden Chemicals Plastics»
- «Hoechst Celanese Corp.»
- «Georgia Gulf»
- «Ashland Chemical Inc»
- «Enron Gas Liquids Inc»

**Фирмы Канады:**

- «Novacor Chemicals Ltd»,
- «Celanese Canada Ltd».

**Фирмы Германии (бывшая ФРГ):**

- «Leuna-werke AG»
- «DEA»
- «Veba Oel AG»
- «BASF Aktiengesellschaft»

### **Технологии производства метанола за рубежом: тенденции развития производства и новые технологии.**

Большую часть метанола за рубежом производят из природного газа. Причем наиболее экономичным является получение метанола под низким давлением. Несколько ранее метанол вырабатывался при высоком, среднем и низком давлении. В настоящее время все заводы по производству метанола при высоком или среднем давлении закрыты или переведены на более прогрессивный и экономичный способ получения метанола при низком давлении [7, 8].

Сырьем для промышленного производства метанола служат природный газ, бензиновые фракции, нефть и продукты газифика-



ции угля. Расход сырья, материалов и электроэнергии в процессе синтеза метанола фирмы «ICI» приведен в табл.1.2 [8].

**Таблица 1.2 Расход сырья, материалов и электроэнергии в процессе синтеза метанола фирмы «ICI».**

Статьи расхода	Вид сырья		
	Мазут	Нафта	Природный газ
Сырье и топливо, ккал	$7,8 \cdot 10^6$	$7,7 \cdot 10^6$	$7,3 \cdot 10^6$
Электроэнергия, кВт/ч	88	35	35
Вода, м <sup>3</sup> :			
технологическая,	0,75	1,15	1,15
охлажденная.	88	64	70
Стоимость катализатора, доллар	1,8	1,8	1,8

По способу фирмы «ICI» углеводородное сырье очищается от серы, смешивается с водяным паром и направляется в трубчатую печь риформинга. Полученный синтез-газ с температурой 800÷880 °С поступает в систему регенерации тепла. После охлаждения до обычной температуры его компримируют до 5÷10 МПа и направляют в реактор синтеза метанола. Блок синтеза состоит из циркуляционного насоса, конвертора, теплообменника, холодильника и сепаратора. Полученный метанол-сырец поступает в систему ректификации, состоящую из двух или трех колонн.

Основными достоинствами процесса являются высокая стабильность медного катализатора, простота конструкции конвертора и системы регенерации тепла, оптимальная система ректификации. Срок службы катализатора, работающего при температуре 200÷300 °С и давлении 5÷10 МПа, достигает 4 лет. Операция замены катализатора занимает лишь несколько часов, система регенерации тепла оптимальна по капиталовложениям и энергозатратам.

Впоследствии той же фирмой разработан новый способ получения метанола с применением его на предприятии в Австралии [7]. Описанный выше способ получения метанола конверсией легких углеводородов водяным паром, позволивший повысить выход метанола с 58 до 72 %, больше не может быть коренным образом усовершенствован. Новый же способ предусматривает применение наиболее активного катализатора для снижения температуры и давления и более полного использования тепла, в результате чего ускоряется

синтез метанола, снижается расход энергии, уменьшаются габариты реактора и вес трубопроводов, устраняется необходимость применения компрессоров и улучшается теплопередача.

Преимущества нового способа настолько очевидны, что фирма перешла от пилотной установки сразу к промышленной установке. Приведена схема синтеза метанола по новому способу [9].

Немецкие специалисты (Sud Chemie A.G., Мюнхен, Германия) разработали способ усовершенствования процесса синтеза метанола [8,9]. Ими доказано, что выход метанола можно увеличить обогащением синтез-газа диоксидом углерода на специальном катализаторе, сохраняющем свою активность в среде с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ , т.е. увеличение производительности существующих установок синтеза метанола можно достичь путем повышения концентрации диоксида углерода в синтез-газе.

Суть метода в следующем: выпускаемый в промышленном масштабе метанол производится с помощью конверсии в процессе синтеза-аммиака, основными компонентами которого являются оксиды углерода и водород. При добавлении в синтез-газ  $\text{CO}_2$  большая доля водорода превращается с образованием метанола.

Для осуществления этого процесса необходим специальный катализатор, который эффективно работает на синтез-газе, обогащенном  $\text{CO}_2$ , стойкий к:

- увеличению скорости дезактивации и сокращению срока службы, что обычно наблюдается при высокой концентрации  $\text{CO}_2$  в синтез-газе;
- вредному влиянию диоксида углерода и воды (образующейся в результате реакции) на стабильность структуры катализатора, который выражается в росте кристалла.

Проводимые исследования позволили разработать метод нанесения и фиксирования на носителе высокодисперсных кластеров меди с помощью новой технологии осаждения и последующей обработки катализатора.

Опытные образцы катализатора испытывались более 2 лет на синтез-газах различного состава в разных условиях проведения реакции синтеза метанола. Установлено, что наилучший катализатор (C 79-5 GL) проявил более высокую стабильность при работе на синтез-газе, обогащенном  $\text{CO}_2$ . Была оценена его способность обеспечивать увеличение выхода метанола. Объем производства метанола на установке с реактором, охлаждаемым кипящей водой, был рассчитан на основании данных о синтезе метанола с использованием

катализатора С 79-5 GL.

Было установлено, что при условии оптимальной работы установки на современном промышленном катализаторе можно получить выход продукта более 20 тыс.т/м<sup>3</sup> катализатора при конверсии CO<sub>2</sub> и СО в конце пробега 60 и 70 %, соответственно, а усовершенствованный катализатор обеспечивает конверсию 64 и 75 %, соответственно, при выходе метанола 30 тыс.т/м<sup>3</sup> катализатора.

Немецкой фирмой «Lurgi» разработан процесс получения метанола из углеводородного сырья или угля при низком давлении [7]. Особенностью этого метода является применение комбинированного риформинга (объединение паровой конверсии и частичного окисления).

Природный газ, предварительно очищенный от серы, делят на две части, половину подвергают паровой конверсии при 780 °С и давлении 4 МПа. Реакционный газ, содержащий 20 % непрореагировавшего метана, смешивают с другой частью природного газа и подвергают автотермическому риформингу с кислородом при 950 °С. Полученный синтез-газ имеет стехиометрическое соотношение (H<sub>2</sub>+CO):(CO+CO<sub>2</sub>) - 2:1 и содержит небольшое количество остаточного метана. Тепло синтез-газа используют для получения пара. Далее синтез-газ компримируют до 7+10 МПа и вместе с газом рецикла направляют в трубчатый реактор синтеза метанола, где поддерживают температуру 240 + 270 °С. Тепло реакции отводят водой, получая 1+1,4 кг пара на 1 кг метанола. Благодаря эффективному теплоотводу катализатор предохраняется от перегрева даже при нарушениях температурного режима. Реакционный газ охлаждают, конденсируют метанол и подвергают ректификации. Кислород, необходимый для частичного окисления, получают разделением воздуха.

Расходные показатели процесса приведены в табл.1.3.

Основным преимуществом комбинированного риформинга является низкий расход природного газа и энергии, уменьшение размера печи паровой конверсии почти в 4 раза.

Немецкими специалистами запатентованы два способа получения синтетического метанола высокой чистоты многоступенчатой дистилляцией. В первом случае [10] на первой ступени отделяют низкокипящие загрязнения из нижней части, на второй ступени - высококипящие загрязнения вместе с водой из осадка КЛ. В нижнюю часть У КЛ I - ступени вводят водный раствор гидразина или

Таблица 1.3 Расходные показатели процесса получения метанола фирмой «Lurgi».

Статьи расхода	Вид сырья		
	Мазут	Уголь	Природный газ
Сырье и энергия, ккал	$9,14 \cdot 10^6$	$9,4 \cdot 10^6$	$7,09 \cdot 10^6$
Сырая вода, м <sup>3</sup>	2,5	3,8	3,1
Катализатор и химикалии, доллар	0,5	0,6	1,0

соли гидразина в количестве 0,5÷3 моля на 1 моль отдаляющегося карбонильного соединения и щелочь (до pH 7,5÷19). Во втором случае [11] синтетический метанол высокой чистоты получают много-ступенчатой дистилляцией при отделении низкокипящих примесей в I-КЛ с последующей подачей потока в среднюю зону следующего КЛ с числом тарелок не менее 60, отводом части жидкости из середины верхней секции этой КЛ и ее возвратом в середину нижней секции, отводом из данной секции:

- части потока, обогащенного эфирами, по патрубку, расположенному на 5-7 тарелках ниже патрубка для подачи потока;
- части потока, обогащенного кетонами C<sub>5</sub>, этанолом, высшими спиртами и водой, с другой стороны нижней секции этой КЛ (выше нижней части этой секции);
- синтетического метанола из верхней секции данной КЛ, при поддержании флегмового числа более 5.

Данный способ является экономичным и позволяет снизить потери продукта, затраты на оборудование и расход энергии.

Немецкие специалисты разработали также технологию синтеза метанола [12] с подводом свежего газа. По данному способу метанол синтезируют из H<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub> при повышенных температурах и давлении с использованием I реактора, содержащего катализатор, причем часть газов, покидающих реактор и содержащих метанол, пропускают через устройство для отделения метанола и теплообменник, а оставшиеся газы возвращают в реактор синтеза метанола.

Способ характеризуется тем, что к оставшимся газам добавляют свежий синтез-газ и смесь газов направляют в I слой катализатора синтеза метанола. Свежий синтез-газ используют в качестве закалочного газа в реактор синтеза метанола [12].

Предлагается способ получения метанола [13] взаимодействием синтез-газа, включающего H<sub>2</sub> и CO, с гомогенным катализатором.

ром, содержащим:

- карбонильный комплекс переходного металла (Cu, Ni, Pd, Co, Ru, Mo, Fe и их смесей);
- алкооксид, растворенный в метаноле или в смеси его с соразворителями (ТГФ, метилтетрагидрофуран, II-диоксан, трет-амиловый спирт, полиэтиленгликоль и его производные) при температуре 100+154 °С и давлении 7+10,5 кгс/см<sup>2</sup> с использованием активатора (Na<sub>2</sub>S, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) и ускорителя (краунэфиры).

Американские ученые и специалисты разработали способ селективной конверсии метана в метанол каталитическим частичным окислением в воде, находящейся в надкритических условиях в присутствии Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14].

Присутствие воды в высоких концентрациях замедляет конверсию метана и способствует повышению выхода метанола. Реакция окисления метана является реакцией отрицательного порядка по отношению к концентрации O<sub>2</sub>. При повышении концентрации O<sub>2</sub> конверсия метана несколько снижается. Окисление метанола является реакцией положительного порядка по отношению к концентрации O<sub>2</sub>, при повышении которой выход метанола снижается.

Существует способ [15] получения метанола с использованием синтез-газа, содержащего значительное количество N<sub>2</sub>. Синтез-газ образуется при парциальном окислении:

- природного газа кислородом воздуха в отсутствии водяного пара при температуре 800+1500 °С, давлении 1,0+15,2 МПа;
- смеси природного газа и водяного пара при температуре 1000+1500 °С, давлении 1,0+15,2 МПа, в присутствии катализатора температура на выходе 800+1400 °С;
- путем каталитического парциального окисления природного газа, причем образующаяся газовая смесь с температурой 800+1100 °С служит источником тепла для последующего риформинга природного газа и водяного пара в трубчатом реакторе (превращается примерно половина природного газа).

В последнем случае синтез-газ содержит наименьшее из 3 возможных количество N<sub>2</sub> и имеет близкое к стехиометрическому отношение компонентов. Синтез-газ сжимают до 4,05+20,3 (5,07+10,1) кПа, примесь N<sub>2</sub> достигает 50 %; конверсия в метанол при 180+400 °С составляет 50+80 %. Метанол из реакционных газов извлекают путем адсорбции; продукт десорбируют продувкой обессеренным природным газом. Метанол перегоняют и обезвоживают также с помощью адсорбента, который подвергают периодической регенерации

горячим природным газом. Выделившийся в ходе регенерации водяной пар рециркулируют на стадию риформинга.

Разработан процесс двухстадийного синтеза метанола (менее энергоемкий по сравнению с существующими) [16]. На I стадии карбонилирования метанола для ингибирования дезактивации  $\text{MeO}_3\text{ONa}$ , используемого в качестве катализатора, в реакционную смесь вводят специфическую добавку (АА-І). В одинаковых условиях (давление  $\text{CO}$  6 МПа) выход метилформиата в присутствии добавки составляет  $625 \text{ г/дм}^3 \cdot \text{ч}$  (конверсия  $\text{CO}$  за один проход 95 %), а в отсутствие добавки - только  $190 \text{ г/дм}^3 \cdot \text{ч}$ .

Для гидрогенолиза метилформиата в метанол предложен новый  $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$  - катализатор устойчивый при концентрации  $\text{CO}$  до 16,2 % об.

Таким образом, перспективным исходным сырьем для получения метанола за рубежом является природный газ. Но запасы природного газа в некоторых странах, например, в США невелики. Поэтому некоторые специалисты США высказывают мнение, что в перспективе более привлекательным сырьем для получения метанола станет каменный уголь, запасы которого в США достаточно велики. Но при этом будет выделяться больше диоксида углерода, чем при других процессах переработки ископаемых топлив.

### Конъюнктурно-экономическая и технологическая ситуация на рынке метанола в странах СНГ и в Украине.

В 1990г. объемы производства метанола в СССР составляли 3232,0 тыс.т, в т.ч. по республикам (тыс.т.):

Россия	– 2512,5	Грузия	–
Украина	– 634,0	Азербайджан	–
Белоруссия	– -	Казахстан	–
Литва	– 91,2	Узбекистан	–
Латвия	– -	Туркменистан	–
Эстония	– -	Таджикистан	–

Следовательно, удельный вес бывших республик СССР в общем объеме производства метанола был следующим:

СССР	– 100,0 %
Россия	– 77,0 %
Украина	– 19,6 %
Литва	– 2,8 %

Для производства метанола в СССР, как и для большинства продуктов промышленности органического синтеза, характерны существенные диспропорции и концентрации этих производств в пределах нескольких республик.

В значительной степени это видно на анализе баланса производства и распределении метанола в региональном разрезе (1990г., тыс т/год) (см. таблицу 1.4).

В странах СНГ метанол производится на 10 предприятиях. Крупнейшие производители метанола - Губахинский химический завод, Томский химический комбинат, Щекинское ПО «Азот» (Россия), Северодонецкое ПО «Азот» (Украина), на которых вырабатывается до 70 % общего объема производства [7]. Развитие производства метанола требует значительных капитальных вложений. Ввиду этого для покрытия дефицита в метаноле было принято решение о переводе для производства метанола оборудования старых аммиачных производств на Северодонецком и Новомосковском ПО «Азот», подлежащих выводу из эксплуатации в связи с пуском крупных агрегатов единичной мощностью 450 тыс.т/год. В качестве исходного сырья для производства метанола используются природный газ, синтез-газ - отход производства пиролизного ацетилен, углеродный газ неф-

**Таблица 1.4 Баланс производства и распределение метанола в региональном разрезе (1990г., тыс.т/год).**

Название республики	Ресурсы	Распределение ресурсов						
		Промышленные нужды						
		Всего	Производство пластмасс	Хлор. пром.	Газо-нефт. добыв. пром.	БРК	Проч. потребители	Экспорт
СССР	3231,49	2616,9	1147,19	144,5	279,6	15,0	542,2	448
Россия	2506,3	2017,9	843,6	53,3	234,7	15,0	542,2	287
Украина	634,04	297,0	123,0	84,6	15,7	-	-	-
Белоруссия	-	60,3	-	4,5	-	-	-	-
Литва	91,15	52,1	51,3	-	0,8	-	-	-
Латвия	-	1,1	-	-	0,4	-	-	-
Эстония	-	115,0	115,0	-	0,4	-	-	-
Азербайджан	-	25,3	9,2	-	16,0	-	-	-
Казахстан	-	20,6	-	-	-	-	-	-
Узбекистан	-	12,6	-	2,2	0,4	-	-	-
Туркменистан	-	20,0	-	-	10,0	-	-	-
Таджикистан	-	0,4	-	-	0,4	-	-	-
Армения	-	4,2	3,4	-	0,8	-	-	-

тепереработки и твердое топливо (кокс и полукокс).

Основная часть метанола вырабатывается из природного газа (84,1%), 1,5% - из синтез-газа и остальная (4,4%) - из углеводородного газа нефтепереработки и полукокса [7]. Твердое топливо и углеводородный газ нефтепереработки используются только на одном предприятии - Ангарском ПО «Нефтеоргсинтез».

Синтез-газ (отход производства ацетилена) для производства метанола используются на Северодонецком, Невинномысском, Новомосковском, Новгородском ПО «Азот».

С вводом импортных агрегатов М-750 доля природного газа в структуре сырьевой базы возросла и, соответственно, снизилась доля синтез-газа и твердого топлива. Доля синтез-газа в сырьевой базе метанола снижается, поскольку его ресурсы ограничены действующими производствами ацетилена по методу термоокислительного пиролиза природного газа, и развивать этот метод не намечается. Расход реального природного газа для получения метанола по различным предприятиям составляет 1150+1280 м<sup>3</sup>/т.

В перспективе до 2005г. природный газ останется основным видом сырья для производства метанола. За период 1975+1990 гг. были разработаны и внедрены мероприятия, обеспечивающие повышение качества метанола-ректификата.

Ряд отраслевых научно-исследовательских институтов прогнозировали динамику роста потребности в метаноле и его структуре в СНГ на период до 2005 года, представленную в табл.1.5.

### **Производство метанола в странах СНГ и на Украине.**

Острый дефицит в странах СНГ, связанный в первую очередь с перестройкой региональных экономических связей, совпал с существующими изменениями в структуре производства моторных топлив в большинстве индустриально развитых стран мира. Основной причиной таких изменений является ужесточение требований к экологическим характеристикам производимого моторного топлива. Отказ от использования тетраэтилсвинца в качестве антидетонационной добавки и введение жестких ограничений в топливе делают необходимым поиск новых путей получения высокооктановых экологически чистых моторных топлив. Этим требованиям отвечает использование в качестве топлива метанола.

Переход на метанол в автомобильной промышленности приведет к сокращению выбросов вредных веществ в атмосферу в зна-



Таблица 1.5 Динамика потребности в метаноле и его структура в СНГ на период до 2005 г.

Наименование направлений потребителей	Потребность в метаноле, тыс. т.			
	1990 г.	1995 г.	2000 г.	2005 г.
Традиционные потребители				
Всего	2646	3186,2	4111,5	4839
в том числе производство пластмасс				
Всего	1238,1	1491,4	2356,1	2936,1
в том числе формалин	1188,5	1420,8	2256,1	2746,0
Хлорная промышленность				
Всего	167,8	388,3	492,7	618,2
в том числе уксусная кислота	104,9	170,1	232,5	340,2
Газодобывающая промышленность	298,0	322,0	400,0	400,7
Синтетический каучук	537,0	473,0	306,0	306,0
Спецпродукты	81,1	130,0	182,1	135,1
Азотная промышленность	61,7	67,5	79,4	79,5
Диметилтерефталат	69,1	71,7	71,7	71,7
Себациновая кислота	4,1	5,5	12,3	13,8
Анилиноокрасочная промышленность	23,0	25,5	25,9	26,0
Химические средства защиты растений	41,3	42,7	44,0	44,1
Высшие жирные спирты	9,3	11,6	13,1	15,8
Присадки и смазочные материалы	5,1	9,3	9,5	19,5
Производство реактивов	1,9	2,2	2,2	2,2
Химико-фотографическая промышленность	3,9	5,1	5,1	5,6
Медицинская промышленность	25,4	37,9	49,0	49,5
Продукты нефтеоргсинтеза	22,5	27,9	28,1	28,1
Лакокрасочная промышленность	9,3	11,6	13,1	15,8
Нефтяная промышленность	28,0	28,0	29,4	29,5
Прочие потребители	19,4	35,0	41,8	41,8
Спецпотребители	1080,0	1400,0	1000,0	1000,0
Новые потребители				
в том числе				
МТБЭ (метилтретбутиловый эфир)	30,0	302,0	544,0	674,0
Микробиологическая промышленность	27,0	255,0	620,1	750,1
<b>Итого</b>	<b>3783,0</b>	<b>5143,2</b>	<b>6275,6</b>	<b>7263,1</b>

чительно большей степени, чем применение самых совершенных устройств по очистке выхлопов на автомобилях с бензиновыми двигателями. Давление паров метанола в 2 раза ниже давления паров бензина, поэтому испарение метанола практически не является источником загрязнения окружающей среды. Но расширение использования метанола требует значительного снижения его себестоимости. В этом заключается одна из причин поиска новых технологий получения  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Наиболее перспективны два пути:

- 1) совершенствование технологии каталитического синтеза энергетических спиртов через стадию получения синтез-газа;
- 2) разработка технологии получения энергетических спиртов прямым гомогенным окислением природного газа.

В настоящее время предпринимаются значительные усилия для улучшения технологии каталитического синтеза спиртов в основном за счет модификации катализаторов и снижения издержек на стадии получения синтез-газа, так как около 75 % себестоимости метанола связано с энергоемким процессом парового риформинга метана в синтез-газ.

Специалистами Санкт-Петербургского технологического института исследован многокомпонентный катализатор синтеза метанола. Катализатор внедрен на Новомосковском ПО «Азот» под давлением 32 МПа. Предложены модель синтеза метанола и методика расчета промышленных колонн синтеза метанола [21].

В Украине на протяжении последних лет не проводилось обновление основных фондов (износ основных фондов – 60÷80 %), большинство из существующих химических производств основывается на устаревших технологиях, имеет место очень высокий уровень ручного труда. Это обуславливает высокое энерго- и материалопотребление, неэффективное использование сырья, создает проблемы с утилизацией многотоннажных отходов. В результате этого производимая продукция является неконкурентоспособной на мировом рынке, особенно это проявляется при резком увеличении цен на энергоносители. Поэтому при переходе на мировой уровень цен на нефть, газ, уголь, электроэнергию многие производства и даже предприятия нерентабельные (производство серы, аммиака, метанола и др.).

Ниже в таблице приведены данные о потребности в топливно-энергетических ресурсах химической промышленности, в том числе, на производство.

Одной из главных задач модернизации многотоннажных производств является снижение энергопотребления потому, что эта груп-

Наименование энергоресурса	1993 г.	1995 г.	2000 г.	2005 г.
Метанол (природный газ, млн. м <sup>3</sup> )	1038,558	717,421	543,262	604,143
Метанол (теплоэнергия, Гкал)	2382,476	1645,780	1559,160	1472,540
Метанол (электроэнергия, млн. кВт)	1517,823	858,228	855,205	842,377

па продуктов является наиболее энергоемкой во всем химическом комплексе и определяет его общее энергопотребление в Украине. Поэтому предполагается проведение комплекса работ по модернизации агрегатов производства метанола, аммиака, карбамида, аммиачной селитры, кальцинированной соды, серной и азотной кислот.

Из вышеизложенного следует, что основными потребителями метанола являются производства формальдегида, синтетического каучука, газонефтеперерабатывающая промышленность. На долю этих отраслей приходится около 60 % общего расхода метанола. Начиная с 1980 года, основным потребителем метанола стало производство уксусной кислоты, базирующееся на процессе карбонилирования метанола. Такая установка закуплена по импорту и смонтирована в Северодонецком ПО «Азот».

Данные табл.1.5 свидетельствуют о том, что потребность в метаноле за период 1990÷2005 гг. увеличится на 3480,1 тыс. т или в 1,9 раза.

К 2005 году основными потребителями метанола в странах СНГ согласно прогнозу останутся (%) :

- производство формалина - 37,0
- синтетического каучука - 4,6
- уксусной кислоты - 4,6
- газонефтедобывающая промышленность - 5,5
- производство белково-витаминных концентратов - 10,0
- МТБЭ - 9,2

В промышленно развитых странах удельный вес основных областей применения метанола несколько иной (%) :

- формальдегид - 36,0
- МТБЭ - 16,2
- растворители - 8,6
- уксусная кислота - 7,6

Учитывая положительный баланс производства и потребления метанола в России и Украине, значительные его объемы поставляются на экспорт.

Германская фирма «UNDE GmbH» разработала три технологические схемы совместного производства аммиака и метанола.

Базовая производительность по аммиаку трех проектов составляет 1200 т/сутки. При работе по схеме с производством метанола производительность по аммиаку составляет 1100 т/сутки и 200 т/сутки по метанолу (рис.1.28-1.30).

Немецкие специалисты разработали метод совместного производства метанола и аммиака из легких углеводородов, в частности  $\text{CH}_4$ , под высоким давлением. Смесь  $\text{CH}_4$  и водяного пара подогревают и направляют в трубчатый реактор получения синтез-газа в соотношении  $\text{H}_2:\text{CO} > 3:1$ . После очистки от  $\text{CO}_2$  смесь  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  поступает в реактор синтеза метанола с циркуляцией газовой смеси. Синтез метанола проводят под давлением 5-15 МПа в присутствии соответствующего катализатора.

После отделения метанола выходящий газ содержит  $\text{H}_2$  и малое количество  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  и метанола. После системы очистки получают чистый  $\text{H}_2$ , часть которого подают на сжигание в смеси с воздухом  $\text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$  и получением азота. Далее смесь азота и водорода поступает в реактор синтеза метанола. Данный способ позволяет получать  $\text{NH}_3$  с малыми энергетическими затратами. Суточная производительность установки 2500 т метанола и 950 т  $\text{NH}_3$  в сутки.

В Англии разработан совмещенный процесс производства метанола и аммиака [7], первой стадией которого является получение метанола. Для получения аммиака из непрореагировавших газов синтеза метанола извлекают водород 99,999 % чистоты фильтрацией через мембраны, смешивают его с азотом, полученным из воздуха. Образованную таким образом АВС, направляют на синтез аммиака, который проводят под давлением, равным давлению водорода. По данному процессу может быть произведено 2547 т/сутки метанола и 771 т/сутки аммиака. Использование этого процесса позволяет снизить расход энергии в традиционной схеме производства аммиака до 6,3+6,7 Гкал/т  $\text{NH}_3$ .

Английскими специалистами предлагается также совмещенный процесс получения метанола и аммиака, который заключается в том, что газообразное углеводородное сырье подвергается первоначальному риформингу паром для получения газа для синтеза метанола, содержащего  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . Продувочный газ после синтеза метанола подвер-

гается вторичному паровому риформингу воздухом для получения синтез-газа производства аммиака, содержащего  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ . Этот газ подвергается высокотемпературной конверсии  $CO$  с целью уменьшения его содержания, а после снижения  $CO$  синтез-газ проходит ряд ступеней для удаления  $CO$  и  $CO_2$  и далее на получение аммиака.

В США разработан способ совместного получения аммиака и метанола, исключаяющий образование метиламинов. Способ предусматривает:

1. Очистку углеводородного (до  $CH_4$ ) сырья, например природного газа, от сернистых соединений при температуре  $400^\circ C$  в присутствии  $Co-Mo$  катализатора и оксидцинкового поглотителя.
2. Паровую конверсию очищенного от сернистых соединений углеводородного сырья при соотношении пар:газ 2+4 моля на 1 моль сырья на никелевом катализаторе до  $H_2$  и  $CO$  при температуре  $800+900^\circ C$  и давлении 1,5+4,0 МПа.
3. Синтез метанола при температуре  $240+270^\circ C$ , давлении 4+10 МПа в присутствии цинкмедных ( $Cu-Zn$ ) или цинкхроммедных ( $Cu-Zn-Cr$ ) катализаторов.
4. Отделение метанола от газовой смеси состава, % моль.:

$H_2$	-	70÷80
$CH_4$	-	10÷20
$CO$	-	1÷2
$CO_2$	-	1÷2
$N_2$	-	0÷5
$CH_3OH$	-	0÷1.

Газовая смесь подается на паровую конверсию и используется для синтеза аммиака.

При этом метанол и метан разлагают до  $H_2$ ,  $CO$  и  $CO_2$  при взаимодействии с водяным паром на  $Ni$ -катализаторе при температуре  $830+900^\circ C$  и давлении 4+5 МПа с последующим частичным сжиганием  $H_2$ ,  $CO$  и  $CH_4$  при добавлении воздуха. Газовую смесь с температурой  $1000+1050^\circ C$  и давлением 3,9+4,9 МПа охлаждают до температуры  $350+370^\circ C$  и превращают  $CO$  с  $H_2O$  в  $CO_2$  и  $H_2$  на  $Fe-Cr$ -катализаторе до остаточного содержания  $CO$  2,0+2,5 % моль.; поглощают  $CO_2$ , пропуская смесь через амин или водный раствор  $K_2CO_3$  (до остаточного содержания  $CO_2$  1,0÷2,0 % моль.).  $CO$  и  $CO_2$ , присутствующие в газовой смеси, используются для дополнительного синтеза метанола при температуре  $210+270^\circ C$ , давлении 10+30 МПа; ос-

таточное содержание CO и CO<sub>2</sub> составляет, соответственно, менее 0,3 и 0,5 % моль. Отходящие газы нагревают до 300 °С в присутствии Ni-катализатора гидрирования CO и CO<sub>2</sub> в CH<sub>4</sub> и направляют на синтез аммиака, который ведут на железном катализаторе при температуре 380+500 °С, давлении 10+30 МПа.

Отечественными исследователями усовершенствован способ совместного производства аммиака и метанола.

Способ включает:

- очистку природного газа от соединений серы гидрированием;
- пароуглекислотную конверсию очищенного природного газа;
- очистку конвертированного газа от диоксида углерода;
- синтез метанола и аммиака с выделением продувочных газов и возврат их на стадию очистки от соединений серы.

Отличие заключается в том, что с целью снижения расхода природного газа и исключения выброса в атмосферу вредных примесей 65+80 % об. потока очищенного конвертированного газа направляют на синтез метанола, а продувочные газы синтеза метанола смешивают с остальной частью конвертированного газа и подвергают паровоздушной конверсии, после чего из конвертированного газа выделяют оксид углерода и направляют его на синтез метанола; затем конвертированный газ подвергают очистке от углекислоты, которую направляют на пароуглекислотную конверсию и после конверсии оставшийся газ подают на синтез аммиака.

Внедрение данного способа в промышленность позволит обеспечить экономию природного газа и исключить вредные выбросы в атмосферу путем максимального использования компонентов конвертированного газа.

### **Краткие предложения фирмы «Химтехнология» по реконструкции производства аммиака с выработкой метанола.**

Цель разработки: создание экономически выгодной установки синтеза метанола при действующей установке производства аммиака.

При создании установки метанола в производстве аммиака максимально используется оборудование действующего производства аммиака, а именно: подготовка газа, компрессоры, заводские сооружения.

Для вновь создаваемой установки метанола необходимо следующее оборудование:

а) отделение синтеза метанола:

- реакторы синтеза метанола с системой рекуперационных теплообменников, холодильники метанола, сепараторы;

б) отделение метанирования:

- метанатор высокого давления с системой рекуперационных теплообменников и узлов охлаждения газа;

в) отделение ректификации метанола-сырца:

- 2 колонны ректификации,
- теплообменники, холодильники,
- насосы,
- сборники;

г) склад метанола - резервуары, насосы, узлы для налива метанола.

### **Изменения в действующей схеме производства аммиака.**

- 1) Во вторичный риформинг необходимо уменьшить подачу воздуха и предусмотреть подачу кислорода.
- 2) Отключается низкотемпературная конверсия оксида углерода.
- 3) Уменьшается количество отмываемого диоксида углерода.
- 4) Отключается метанатор низкого давления.

### **Описание действующей схемы синтеза метанола.**

#### **I. Общие положения.**

Проведенные исследования основных закономерностей процесса синтеза метанола с использованием действующего производства аммиака показали, что основными факторами, благоприятствующими процессу синтеза метанола двухстадийным риформингом, являются :

- повышенное давление в синтезе,
- возможность создания требуемого состава газовой смеси с высоким соотношением  $\text{CO}/\text{CO}_2$ .

Высокое содержание инертнов в исходном синтез-газе ( $\text{N}_2 + \text{CH}_4$ ) и относительно низкое парциальное давление оксидов углерода позволяют проводить процесс метанола в проточном реакторе с промежуточным теплоотводом.

Проработки данной проблемы показали, что с целью глубокого срабатывания СО и СО<sub>2</sub> и уменьшения нагрузки на метанатор, необходима установка двух последовательно работающих реакторов синтеза метанола. При установке одного реактора синтеза срабатывается 75÷85% оксидов углерода, поступающих в реактор. При установке двух последовательно работающих реакторов, переработка углеродистого сырья достигается 90÷95 %. В этом случае уменьшается нагрузка по СО и СО<sub>2</sub> на метанатор. При этом также увеличивается выработка метанола.

Таким образом по данной схеме можно получить :

- метанола-ректификата      - 120 тыс.т/год,
- аммиака                              - 330 тыс.т/год.

Установка синтеза метанола может устойчиво работать при снижении нагрузки по синтез-газу на 25÷30 %. В случае дальнейшего снижения нагрузки по синтез-газу, установка отключается, так как не обеспечивается отвод тепла из реактора.

## **II. Принципиальная технологическая схема установки.**

Синтез-газ после вторичного риформинга поступает на высокотемпературную конверсию оксида углерода (рис.1.31). С целью регулирования содержания СО и СО<sub>2</sub> в газе, часть синтез-газа подается по байпасу мимо высокотемпературной конверсии оксида углерода. Далее синтез-газ подается на МЭА-очистку, при этом также часть газа подается по байпасу мимо очистки. Затем синтез-газ после МЭА-очистки с содержанием СО<sub>2</sub> от 1,0 до 2,1 % об. поступает на всас I ступени компрессора и после II ступени подается в отделение синтеза метанола. Синтез-газ предварительно нагревается в рекуперативном теплообменнике и подается в проточный реактор I ступени.

Реактор адиабатического полочного типа с промежуточным отводом тепла в теплообменнике и получением пара с давлением Р=10 кгс/см<sup>2</sup>.

На выходе из реактора газовая смесь охлаждается в рекуперативном теплообменнике, нагревая поток газа входящего в реактор I ступени. Далее газ охлаждается в холодильнике водой, при этом конденсируется метанол, проходит сепаратор, где отделяется метанол-сырец.

Затем газ поступает в рекуперационный теплообменник реактора II ступени, нагревается и подается в реактор II ступени. Газ после



реактора II ступени проходит рекуперационный теплообменник, нагревая входящий в реактор поток газа, затем охлаждается обратной водой в холодильнике и подается в скруббер орошаемый водой.

Метанол-сырец из сепаратора и скруббера поступает в сборник, из которого метанол подается на склад. Из склада метанол подается на ректификацию.

Газовая смесь после скруббера поступает в метанатор высокого давления (ВД), предварительно нагреваясь в рекуперативном теплообменнике метанатора до температуры 280+300 °С.

Метанатор (ВД) - адиабатический реактор, подобный работающему в действующем производстве аммиака, имеет тот же объем и тип катализатора, но работает при более высоком давлении. Максимально допустимый разогрев в метанаторе до 100 °С.

На выходе из метанатора газ после рекуперации тепла охлаждается водой в холодильнике, конденсат отделяется в сепараторе, а синтез-газ возвращается на сжатие III ступени компрессора и далее в агрегат синтеза аммиака.

Ректификация метанола состоит из двух агрегатов ректификации (предварительная и основная), которые укомплектованы колоннами, теплообменниками, насосами.

Качество метанола-ректификата, полученного по предложенной схеме, по содержанию в нем этанола (0,001 % вес.) соответствует нормам международного стандарта.

### **Основные преимущества совмещения производства метанола и аммиака.**

1. Совмещение производства аммиака и метанола позволит регулировать выработку продуктов и компенсировать сезонные циклы в спросе на удобрения.
2. Технология внедрения производства метанола в действующее производство аммиака позволит использовать существующую установку подготовки газа, компрессора, заводские сооружения, поэтому капитальные затраты на создание метанольной установки будут минимальными и выпускаемый метанол должен быть конкурентоспособным на любом рынке.
3. Так как создание установки не требует дорогостоящего оборудования, например, компрессоров, то ее можно быстро изготовить и ввести в действие.

Таким образом, преимущества создания совмещенной установки метанола по сравнению с традиционными заключаются в следующем:

- низкие капитальные и топливно-энергетические затраты;
- компактность и простота в эксплуатации;
- сжатые сроки строительно - монтажных работ.

### **Интегрированное производство метанола на агрегате аммиака АМ-76 по варианту фирмы «Haldor Topsøe».**

Фирмой «H.Topsøe» разработана и успешно осваивается технологическая установка, которая при подключении к существующему агрегату дает возможность производителям аммиака переориентировать часть производственных мощностей на производство метанола с целью увеличения ассортимента продукции. Данная технология уже имеет свое применение в двух промышленных аммиачных агрегатах.

Существует три варианта совмещения метанольного производства в аммиачном агрегате:

- 1) на базе продувочного газа;
- 2) на базе стороннего потока;
- 3) на базе концепции «Ин-Лайн» реконструкция в схеме существующего агрегата.

Обоснованием выбора первого варианта на базе продувочного газа являются наличие водорода в продувочном газе с аммиачного производства и наличие  $\text{CO}_2$  после узла МЭА-очистки. Однако, смесь из водорода и  $\text{CO}_2$  не очень активна, т.к.  $\text{CO}_2$  имеется только при низком давлении, а мощность производства метанола ограничивается количеством водорода в продувочном газе.

Обоснованием выбора второго варианта на базе бокового потока (параллельно с секцией конверсии СО в аммиачной установке) является доступ синтез-газа с приемлемым составом для производства метанола.

Однако, давление секции конверсии СО слишком низкое для обеспечения необходимой конверсии без компрессии. Из этого следует, что нужно установить новые компрессоры в обоих вышеуказанных вариантах для достижения нужной конверсии метанола, а это чрезвычайно удорожает реконструкцию.

Третий вариант отличается от двух предыдущих тем, что для получения необходимого давления используется существующий

компрессор синтеза-газа. Агрегат синтеза метанола будет смонтирован между двумя корпусами компрессора свежего газа. Давление газа на входе синтеза метанола принимается равным примерно 100 кгс/см<sup>2</sup>. Совмещенная установка состоит из реактора синтеза метанола, системы для конденсации и сепарации метанола и нового метанатора (рис.1.32). В секции подготовки газа в аммиачной установке высокотемпературная, низкотемпературная конверсия оксида углерода, отделение МЭА-очистки смонтированы на байпас, что позволяет регулировать содержание оксида углерода, диоксида углерода и водорода в синтез-газе, поступающем на агрегат синтеза метанола. Рабочие условия риформинга синтез-газа будут откорректированы. Существующая в настоящее время секция метанаиии будет исключена и заменена новым узлом метанаиии высокого давления. Компановка и рабочие условия теплообменников после высокотемпературной конверсии будут соответствующим образом скорректированы.

По схеме Topsøe (рис.1.32) синтез-газ с нагнетания второй ступени компрессора синтез-газа поз.401 с давлением 10 МПа проходит теплообменник (1 и 2) и поступает в реактор синтеза метанола (3). Метанольный реактор представляет собой однопроходный реактор с кипящей водой (бойлерного типа). Катализатор находится в трубках, охлаждаемых кипящей водой. Полученный пар используется для дистилляции метанола. На выходе из реактора газ охлаждается в теплообменнике (1), в водяном холодильнике (4) и поступает в совмещенный водяной скруббер и метанольный сепаратор (5), где происходит отмывка образовавшегося метанола из синтез-газа. Из сепаратора метанол-сырец выдается в хранилище, а газ предварительно подогревается в теплообменниках (6 и 7) и поступает в новый метанатор (8). Метанатор представляет адиабатический реактор со стационарным слоем катализатора, подобен стандартному варианту с обычным катализатором метанирования. Пройдя узел метанирования газ, очищенный от СО и СО<sub>2</sub>, охлаждается в холодильнике (9) и поступает на всас III ступени компрессора синтез-газа аммиачной установки.

Сырой метанол с агрегата синтеза метанола содержит примерно 30 % вес. воды, а также небольшое количество таких побочных продуктов, как ацетон, альдегиды, диметилэфир и высшие спирты. Сырой метанол очищается до марки А или марки АА в секции дистилляции. Метанол марки АА должен отвечать основным требованиям :

- содержание ацетона не более 20 ppm вес;
- содержание воды не более 0,10 % вес.

Производство метанола может быть увеличено посредством увеличения расхода байпаса на реакторе высокотемпературной конверсии, но при этом выработка аммиака снизится. Ориентировочная стоимость агрегата сопроизводства  $\text{CH}_3\text{OH}$  производительностью 350 т/сутки, включая секцию дистилляции и модификации, связанные с байпасированием секции конверсии и удаления  $\text{CO}_2$ , составляет примерно 35 миллионов немецких марок. Оценка основывается на западноевропейских ценах.

Ожидаемые производственные показатели для подобного проекта сопроизводства метанола приводятся ниже:

Статьи выработки и потребления	Базовый вариант	Вариант с сопроизводством метанола
Производство аммиака, м т/сутки	1410	993
Производство метанола, м т/сутки	-	350
Потери аммиака, м т/сутки	-	417
Производство $\text{CO}_2$ , м т/сутки	1715	1190
Потребление природного газа, %	100	100
Производство пара высокого давления, %	100	98
Расходы технологического воздуха, %	100	73
Потребность в мощности для компрессии		
Компрессор синтез-газа, %	100	90
Воздушный компрессор, %	100	75
Холодильный компрессор, %	100	85

Если строить отдельно завод по производству метанола, то затраты (выраженные как стоимость оборудования и материалов) между различными секциями в производстве  $\text{CH}_3\text{OH}$  распределяются следующим образом :

- приготовление синтез-газа, включая компрессию - 60 %,
- синтез метанола - 10 %,
- дистилляция метанола - 10 %,
- сооружения - 20 %.

Эти цифры ясно показывают какое большое влияние на экологию в производстве метанола имеют затраты на технологию подготовки синтез-газа.

Следует отметить, что при синтезе метанола потребляется водород и по этой причине будет нехватка водорода для производства аммиака. В случае отсутствия компенсации этой потери наблюдается резкое снижение соотношения между водородом и азотом в синтез-газе для производства аммиака, что затруднит эксплуатацию узла синтеза аммиака. Существует несколько вариантов такой компенсации. Компенсировать недостаток водорода в синтез-газе производства аммиака можно: 1) используя водород продувочных газов узла синтеза аммиака, 2) снижая содержание азота в исходном газе путем снижения расхода воздуха в реактор вторичного риформинга.

Фирма отмечает, что этот вариант можно применять практически на всех аммиачных заводах.

Снижение количества воздуха, поступающего на вторичный риформинг, восстанавливает равновесие между водородом и азотом в синтез-газе производства аммиака. Однако, при этом температура во вторичном риформинге снижается, что приводит к повышению остаточного содержания метана в газе на выходе из реактора и уменьшению количества вырабатываемого пара, что нежелательно.

При эксплуатации совмещенной установки уменьшается нагрузка по газу на узел синтеза аммиака и на катализатор. При этом с повышением выпуска метанола потери аммиака увеличиваются медленно. Имеют место потери аммиака и при старении катализатора синтеза метанола.

Сравнивая динамику рынка метанола и аммиака видно, что совмещенная установка имеет следующие преимущества:

- низкие капитальные вложения на тонну метанола, по сравнению с вновь строящейся, так как используется существующее оборудование и сооружения;
- утилизация неиспользованных мощностей. Если аммиачная установка работает ниже максимальной мощности, то совмещенная установка, используя разницу в мощностях, очевидно, приведет к увеличению прибыльности установки;
- увеличение ассортимента выпускаемой продукции.

### **Совмещенная схема производства аммиака и карбамида.**

Известно множество вариантов кооперирования производства карбамида с другими производствами. Отметим, в частности, предложение [17] о совмещении с синтезом алкандиолов и с получением многочисленных продуктов на основе парового крекирования углево-

дорогов, а также объединенный процесс получения метанола-карбамида-аммиака-водорода [18]. Подавляющее же большинство технических решений относится к интегральному процессу синтеза аммиака и карбамида. Поскольку оба сырьевых потока для синтеза карбамида ( $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ ) поступают с установки синтеза аммиака, эти два производства неизбежно всегда взаимосвязаны; только обычно связь их весьма ограничена.

Из анализа схем раздельного производства  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  следует, что существует немало объективных недостатков такой технологии, которые могут быть устранены только путем глубокого кооперирования. Например, на установку синтеза карбамида  $\text{CO}_2$  поступает при давлении близком к атмосферному, а жидкий  $\text{NH}_3$  под давлением примерно 1,5 МПа, тогда как в технологической линии синтеза аммиака  $\text{CO}_2$  получают при  $P \sim 3$  МПа (обычно при 25 кгс/см<sup>2</sup> идет процесс абсорбции), а  $\text{NH}_3$  - при  $P \sim 20$  МПа и выше. Далее отметим, что для очистки конвертированного газа от  $\text{CO}_2$  в аммиачном производстве применяют специальные абсорбенты (растворы моноэтаноламина,  $\alpha$ МДЭА, растворы поташа и т.п.), для регенерации которых требуются большие энергозатраты. В то же время в производстве карбамида рециркулируемые потоки являются эффективными поглотителями  $\text{CO}_2$ . В качестве одной из существенных предпосылок объединения схем является то, что производство карбамида отличается высокой энергоемкостью, а современные многотоннажные установки аммиака обладают сравнительно дешевыми энергетическими ресурсами. Наконец, различные газовые потоки из агрегата синтеза аммиака могли бы служить стриппинг - агентами в узле дистилляции плава карбамида.

Перейдем к рассмотрению конкретных предложений по комбинированию производств аммиака и карбамида.

Идея глубокого кооперирования была запатентована в Германии почти одновременно с пуском первой установки промышленного получения карбамида еще в двадцатых годах [19]. По этому способу в зону синтеза карбамида в качестве одного из исходных компонентов подают после предварительного охлаждения газовую смесь, выводимую из колонны синтеза аммиака, либо жидкий  $\text{NH}_3$  непосредственно после синтеза. Поскольку в этом случае  $\text{NH}_3$  содержит примеси  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$  и др., предусматривают [20] окисление  $\text{H}_2$  кислородом, который вводят в реактор карбамида совместно с  $\text{CO}_2$ . Причем, после выделения карбамида из плава синтеза жидкий аммиак не рециркулируют, а оттружают в виде товарного продукта.

Диоксид углерода из синтез-газа для производства аммиака предлагают выделять конденсацией при глубоком охлаждении [21] либо абсорбцией в одну или несколько ступеней водой, аммиачной водой, водными растворами углеаммонийных солей (УАС) и карбамида [21,22], насыщенными углеводородами, жидким аммиаком в сочетании с безводным плавом карбамида или с каким-либо растворителем карбамата аммония [23]. Процесс абсорбции проводится при низком или высоком (вплоть до давления синтеза карбамида) давлениях. После поглощения  $\text{CO}_2$ , согласно одному из вариантов [23],  $\text{CO}_2$ , содержащийся в синтез-газе, подвергают каталитическому окислению и вновь абсорбируют  $\text{CO}_2$ . Чтобы исключить загрязнение синтез-газа аммиаком при поглощении  $\text{CO}_2$  используют [24] раствор с минимальной концентрацией  $\text{NH}_3$ .

Для разделения смеси  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{NH}_3$ , выводимой из реактора синтеза аммиака,  $\text{NH}_3$  сорбируют водой, водным раствором углеаммонийных солей (РУАС) или раствором карбамида; абсорбат передают в зону синтеза карбамида либо используют его для поглощения  $\text{CO}_2$  из синтез-газа. Существует вариант, по которому предусмотрена регенерация абсорбента путем отдувки  $\text{NH}_3$  из раствора инертным газом с последующим использованием газовой смеси в качестве стриппинг-агента в зоне дистилляции плава синтеза карбамида. В другом случае часть  $\text{NH}_3$  выделяют ректификацией аммиачной воды и ожижают [22, 25].

В некоторых патентах рекомендуется связывание  $\text{CO}_2$  из синтез-газа осуществлять непосредственно в зоне синтеза карбамида, куда, наряду с аммиаком, вводят рециркулируемый РУАС. Если общее содержание  $\text{CO}_2$  в синтез-газе превышает потребность в нем производства карбамида, излишек  $\text{CO}_2$  предварительно абсорбируют раствором поташа [22, 26].

Безусловно, весьма притягательно выглядит замысел [18] получения карбамида взаимодействием  $\text{CO}_2$  из синтез-газа и  $\text{NH}_3$  из смеси  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{NH}_3$ , выводимой из реактора аммиака, при подаче обоих потоков непосредственно в колонну синтеза карбамида. Но не исключено, что низкая степень превращения (вследствие присутствия большого количества инертных в зоне синтеза) не позволит осуществить рассматриваемое предложение [18] на практике.

Энергию дросселирования продукционной смеси из реактора  $\text{NH}_3$  (с целью выделения непрореагировавших  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ ) используют [28] для сжатия жидкого  $\text{NH}_3$ , направляемого в реактор карбамида.



В ряде патентов [22, 27] предусматривают утилизацию тепла синтез-газа, например, для нагревания плава синтеза карбамида в зоне дистилляции.

При совмещении производств  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  появляются дополнительные возможности применения различных газовых потоков в качестве стриппинг-агентов на стадии дистилляции. Продувают плава очищенным от  $\text{CO}_2$  синтез-газом при давлении синтеза карбамида или при пониженном давлении с последующей абсорбцией отогнанных  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  из газовой смеси с образованием раствора карбамата аммония, рециркулируемого в зону синтеза карбамида. Синтез-газ предназначают для продувки плава и без очистки от  $\text{CO}_2$ . По схеме, созданной японскими специалистами, сырой синтез-газ подвергают контактированию с РУАС при  $P > 12$  МПа. При этом из газа частично абсорбируется  $\text{CO}_2$ . Оставшимся газовым потоком отдувают  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  из плава синтеза карбамида, после чего смешанный газовый поток подают на вторичное контактирование с раствором из первой зоны абсорбции и образующийся абсорбат возвращают в колонну синтеза карбамида. Один из запатентованных способов предусматривает двухступенчатую продувку плава синтеза карбамида сначала синтез-газом, а затем газовым потоком с предыдущей ступени абсорбции из него  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  [22, 25, 26, 29].

До настоящего времени ни одна из интегральных схем производства карбамида и аммиака не внедрена в промышленных условиях. Наиболее изучены в опытно-промышленном масштабе и практически подготовлены к промышленному использованию способы фирм «Мицуи Тоацу» и «Снам Проджетти». Схемы этих фирм и будут рассмотрены ниже.

### Объединенный процесс «Мицуи Тоацу».

Способ совмещенного производства карбамида и аммиака запатентован фирмой «Мицуи Тоацу» в нескольких вариантах, в основном отличающихся техникой абсорбции  $\text{CO}_2$  из сырого синтез-газа и составом применяемого абсорбента. Принципиальная технологическая схема одного из вариантов [22] приведена на рис.1.33.

Синтез-газ для производства  $\text{NH}_3$  получают известными методами, например, конверсией углеводородного сырья. Конвертированный газ сжимают компрессором 1 до давления синтеза карбамида. Это давление варьируется в зависимости от мольного соотношения  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ , но обычно оно выше 15 МПа (предпочтительно



от 20 до 30 МПа). Сжатый газ вводят в аппарат, представляющий собой реактор синтеза карбамида, объединенный с абсорбером  $\text{CO}_2$ . Газ поступает в нижнюю часть абсорбера 2. В верхнюю часть абсорбера подают растворитель карбамата аммония - воду, водный раствор аммиака, водный раствор карбамида. В качестве абсорбента также может быть использован метиловый спирт. Абсорбенты могут содержать небольшие количества примесей других веществ.

Абсорбер оборудован насадкой в виде колец Рашига или колпачковыми тарелками. Высоту зоны абсорбции устанавливают из расчета предотвращения возможности проскока  $\text{CO}_2$ . В верхнюю часть абсорбционной зоны вводят жидкий  $\text{NH}_3$  и, сжимаемый плунжерным насосом 11, раствор карбамида (например, маточный раствор из узла кристаллизации и центрифугирования). Выводимый из зоны абсорбции раствор направляют в зону синтеза карбамида 4. В случае необходимости этот поток можно подогреть в теплообменнике 3. В реакторе синтеза карбамида температуру поддерживают в интервале  $160+200^\circ\text{C}$ .

Плав синтеза карбамида выводят из нижней части реактора через вентиль 13 и обрабатывают известными способами (например, дистилляцией) для выделения карбамида. Раствор не конвертированных  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  с примесью карбамида рециркулируют насосом 12.

Выходящий из абсорбционной зоны газ полностью свободен от примеси  $\text{CO}_2$ . Этот газ подают через холодильник 5 в сепаратор 6, где отделяют  $\text{NH}_3$ , возвращаемый в абсорбционную зону, а оставшийся газовый поток направляют в узел очистки 7 от  $\text{CO}$ . Если применяется медноаммиачная очистка, то в газе допустимо небольшое содержание  $\text{NH}_3$ . Но в случае, если очистка от  $\text{CO}$  осуществляется отмывкой жидким азотом или метанированием, необходимо полное предварительное удаление  $\text{NH}_3$ .

В узле очистки 7 устанавливают мольное соотношение  $\text{H}_2:\text{N}_2$ , требуемое для проведения реакции синтеза  $\text{NH}_3$ . Очищенный газ компрессором 8 сжимают до  $40\div 50$  МПа и подают в реактор синтеза аммиака 9. Полученный  $\text{NH}_3$  выделяют из реакционной смеси известными способами и в жидком виде направляют в аппарат 2. Непрореагировавшие газы возвращают в реактор синтеза  $\text{NH}_3$ .

В 1966 г. фирмой была пущена пилотная установка мощностью 5 т карбамида в сутки [29,31,32]. Схема установки [32] (рис.1.34) соответствует способу [22] и отличается от изложенного выше варианта тем, что абсорбцию  $\text{CO}_2$  под высоким давлением из синтез-газа (для производства  $\text{NH}_3$ ) осуществляют карбаматным раствором и

жидким аммиаком, а теплоту потока синтез-газа используют для дистилляции плава синтеза карбамида.

В соответствии с приведенной на рис.1.34 схемой, газ, полученный конверсией углеводородов и последующей конверсией  $\text{CO}$ , под давлением около 3 МПа и при температуре 200 °С подают через теплообменники-кипятильники I и II ступени дистилляции плава карбамида в компрессор, сжимающий газовый поток до 30 МПа. При таком давлении  $\text{CO}_2$  из газа поглощают в абсорбере карбаматным раствором (полученным абсорбцией газов дистилляции из цикла синтеза карбамида) и свежим  $\text{NH}_3$  из цикла синтеза  $\text{NH}_3$ . Выводимый из абсорбера раствор, содержащий  $\text{NH}_3$ , карбамат аммония и некоторое количество образовавшегося карбамида, направляют в реактор синтеза карбамида под давлением 25 МПа. С учетом частичного образования карбамида в абсорбере  $\text{CO}_2$  объем реактора в этом случае меньше, чем в обычном процессе. Наряду с раствором из абсорбера  $\text{CO}_2$  в реактор подают рециркулируемый жидкий  $\text{NH}_3$ . Плав синтеза карбамида подвергают двухступенчатой дистилляции; полученный раствор карбамида подают в кристаллизатор; кристаллы отделяют в центрифуге, расплавляют и гранулируют в башне. Синтез-газ, очищенный в абсорбере от  $\text{CO}_2$ , промывают в скруббере водой для удаления  $\text{NH}_3$ , затем освобождают от примесей  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  метанированием и под давлением 27 МПа подают в реактор синтеза аммиака [29,32]. Установка работала 400 суток, в том числе 30 суток непрерывно [32].

Объединенный процесс обладает целым рядом преимуществ [29-33].

1. В контуре синтеза карбамида исключается компрессор  $\text{CO}_2$  и, соответственно, сокращаются затраты энергии.
2. Исключаются аммиачные насосы и, примерно на 56 %, снижаются затраты энергии на сжатие  $\text{NH}_3$ , поскольку свежий жидкий  $\text{NH}_3$  из контура синтеза  $\text{NH}_3$  непосредственно передают в реактор синтеза карбамида. Сохраняется лишь насос для рециркулируемого возвратного  $\text{NH}_3$ .
3. Упрощается стадия очистки синтез-газа от  $\text{CO}_2$ : исключаются затраты энергии на регенерацию абсорбента, полностью ликвидируется регенерационная аппаратура. Абсорберы  $\text{CO}_2$ , работающие под высоким давлением, более компактны и эффективны.
4. Исключается установка для регенерации  $\text{NH}_3$  из аммиачной воды, полученной при улавливании  $\text{NH}_3$  из продувочных газов

синтеза  $\text{NH}_3$ , в связи с использованием ее в производстве карбамида.

5. Так как в абсорбере  $\text{CO}_2$  частично протекает реакция образования карбамида, размеры колонны синтеза карбамида могут быть уменьшены.
6. В результате упрощения технологии и сокращения общего числа стадий снижается численность обслуживающего персонала.
7. Стоимость интегральной установки на 5-10 % ниже капитальных затрат на автономные агрегаты синтеза аммиака и синтеза карбамида [31].
8. Снижаются энергетические затраты, что иллюстрируется табл. 1.6 и 1.7.

**Таблица 1.6 Снижение энергетических затрат (из расчета на 1 т карбамида) при использовании объединенной схемы по сравнению с производством на отдельных установках [31].**

Статьи затрат	Площадка с полным рециклом «С»	Объединенный процесс
Электроэнергия, кВт · ч/т	165	93
Пар, т/т	1,3	0,52
Охлаждающая вода, т/т	120	100

*Примечание.* Принято, что в производстве  $\text{NH}_3$  затраты остаются неизменными, вся экономия имеет место в производстве карбамида.

**Таблица 1.7 Энергетические и сырьевые затраты в процессах производства карбамида и аммиака (в расчете на 1 т  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и 0,580 т  $\text{NH}_3$ ) [32].**

Статьи расхода	Раздельный процесс			Объединенный процесс		
	амми-ак	кар-бамид	все-го	амми-ак	кар-бамид	все-го
Природный газ, включая сырье, $10^6$ кДж	23,15	2,89	26,04	24,28	-	24,28
Электроэнергия, кВт · ч	5	160	165	5,00	60	65,00
Охлаждающая вода, т	116	110	226	67,00	120	187

9. За счет экономии капиталовложений и снижения энергозатрат ожидаемое снижение себестоимости карбамида составит 6+7 % [31].

Объединенный процесс при всех перечисленных достоинствах нелишен и недостатков. Основным из них является снижение гибкости и невозможность (или сложность) обеспечения отдельной работы одной из частей комбинированного агрегата. В этой связи уместно напомнить, что в свое время полузамкнутые схемы получения карбамида оказались неконкурентоспособными, именно из-за жесткой связи производства карбамида и солей аммония, и были вытеснены полностью замкнутыми схемами.

Некоторое усложнение объединенного метода может вызвать дебаланс сырья. Если сырьем служит нефтяное  $\text{CO}_2$ , то  $\text{CO}_2$  избыточен по отношению к мощности производства карбамида, рассчитанного исходя из ресурсов  $\text{NH}_3$ . В этом случае необходимо устанавливать вспомогательную установку абсорбции  $\text{CO}_2$ . Если же  $\text{CO}_2$  недостаточно, например, при конверсии метана, необходимо предусматривать [33] сбыт избыточного аммиака.

### **Объединенный процесс «Снам Проджетти».**

В основу процесса положены следующие новейшие разработки специалистов фирмы [22]: выделение  $\text{NH}_3$  из продукционной газовой смеси после реактора синтеза  $\text{NH}_3$  водной абсорбцией; обезвоживание влажного рециркулируемого в контуре синтеза  $\text{NH}_3$  газа впрыском жидкого  $\text{NH}_3$ ; стриппинг-процесс производства карбамида.

Принципиальная технологическая схема интегрального процесса приведена на рис.1.35 и 1.36. На этих рисунках не показаны ступени получения конвертированного газа, так как они ничем не отличаются от аналогичных ступеней при автономном производстве аммиака. Однако следует отметить, что теплоту охлаждения конвертированного газа используют для дистилляции шлама синтеза карбамида и предварительного подогрева рециркулируемого жидкого аммиака.

Конвертированный газ сжимается от 3+3,5 МПа до 18+20 МПа и подается в абсорбер с падающей пленкой, где  $\text{CO}_2$  поглощается концентрированным раствором аммиака с образованием карбатаммония. Большая часть теплоты абсорбции может быть регенерирована (предварительный нагрев котельной питательной воды).

Содержание аммиака в поглотительном растворе составляет около 80 % масс., что обеспечивает получение высококонцентрированного карбаматного раствора при 130+140 °С с массовым соотношением  $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O} \sim 3,0+3,5$ .

Освобожденный от  $\text{CO}_2$  конвертированный газ, с примесью испарившегося в абсорбере  $\text{CO}_2$  аммиака (14+15 % об.), подают в метанатор на окончательную очистку от СО и  $\text{CO}_2$ . Затем соединяют с газовым потоком, выводимым из реактора синтеза аммиака, и направляют в пленочный абсорбер для поглощения аммиака. (По другому варианту процесса, газ отмывают водой от аммиака до подачи на метанирование). Остаточное содержание аммиака в газе снижается до 0,5 % об.; из абсорбера выводят высококонцентрированный раствор аммиака, а также побочный поток сдвучного газа и основной газовый поток. Абсорбер сконструирован таким образом, чтобы избежать смешения рециклового и свежего газа перед сдвучкой. Далее основной поток газа обезвоживают путем охлаждения и промывки жидким аммиаком. С этой целью в него впрыскивают часть аммиака, рециркулируемого в реактор синтеза карбамида.

Свежий карбаматный раствор из абсорбера  $\text{CO}_2$  совместно с рециркулируемым потоком  $\text{NH}_3$  и УАС поступает в нижнюю часть реактора синтеза карбамида, куда вводят также газовую смесь  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  из стриппинг-дистиллятора. За счет тепла конденсации этой смеси поддерживается тепловой баланс реактора.

Плав синтеза из верхней части реактора карбамида поступает самотеком в стриппинг-дистиллятор, где он нагревается конденсирующимся паром. Часть непрореагировавших  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  отпаривают в токе аммиака и возвращают в реактор. Оставшийся плав синтеза дросселируется и поступает на окончательную переработку.

Изложенный интегральный метод отличается следующими характерными особенностями.

1. По сравнению с отдельным производством аммиака и карбамида исключены узел отмывки  $\text{CO}_2$  из конвертированного газа и узел конденсации аммиака из продукционной газовой смеси после реактора синтеза аммиака.
2. Большая часть теплоты образования карбамата аммония утилизируется путем предварительного подогрева котельной питательной воды, проходящей по межтрубной зоне в том же направлении, что и поток аммиачной воды. В результате температура реакционной смеси превышает температуру кристаллизации карбамата аммония.

3. Влажный синтез-газ подвергается обезвоживанию под действием части аммиака, рециркулируемого в реактор синтеза карбамида, что дает экономию энергии.
4. Реактор синтеза карбамида работает в автотермичных условиях. Из-за отсутствия экзотермической реакции образования карбамата аммония из свежего сырья, тепловой баланс реактора должен поддерживаться средствами извне. В интегральном процессе принят наиболее целесообразный способ подведения тепла: подача горячих паров из дистиллятора непосредственно в реактор. Это позволяет обойтись без карбаматного конденсатора и существенно упростить контур синтеза карбамида, сведя его до реактора и дистиллятора.

Один из основных технологических элементов интегральной схемы «Снам Проджетти» - новый процесс выделения аммиака из продукционной смеси после колонны синтеза аммиака. Принципиальная схема процесса выделения аммиака показана на рис.1.37 и заключается в следующем (рассматривается вариант отдельной установки синтеза аммиака). Газовый поток из реактора синтеза аммиака под давлением около 12 МПа охлаждают до 40 °С и направляют в узел абсорбции аммиака. Абсорбцию осуществляют в теплообменнике с падающей пленкой, в котором поднимающиеся по трубкам газы контактируют с нисходящей пленкой жидкости - воды или слабого раствора аммиака. Теплоту абсорбции отводят охлаждающей водой снаружи труб. Благодаря эффективному охлаждению и массообмену получается очень концентрированный раствор аммиака (50 % масс. и выше), а остаточное содержание аммиака в газах снижается приблизительно до 0,5 % об. Промытый газ, насыщенный водой, поступает в следующий узел осушки.

После удаления продувочных газов промытый газ смешивают со свежей азотоводородной смесью и подают в регенеративный теплообменник, в котором он охлаждается высушенным газом до (-15) ÷ (-20) °С. Здесь большая часть воды из влажного газа конденсируется до остаточного содержания 50 мг/дм<sup>3</sup>, а конденсат отводит в виде раствора аммиака.

Затем по ходу потока в газ впрыскивают жидкий аммиак. Часть этого аммиака адиабатически испаряется, вызывая дальнейшее переохлаждение, а оставшийся жидкий аммиак отделяют от газа в конечном сепараторе; в жидком аммиаке содержится практически вся вода, которая была в газе до впрыскивания. За счет регулирования количества избыточного аммиака в конечном сепараторе получают в ито-

ге раствор аммиака достаточной концентрации (85+90 % масс.), а остаточное содержание водяных паров в высушенном газе не превышает 1+3 мг/дм<sup>3</sup>. Жидкий аммиак впрыскивают не столько для охлаждения газа за счет испарения аммиака, сколько для промывки газа жидким аммиаком и абсорбции последних следов воды. Время контакта между жидкостью и газом в системе осушки ограничено. Это дает возможность поддерживать в высушенном газе содержание аммиака ниже насыщения, т.е. абсорбция воды происходит быстрее испарения аммиака. В результате содержание аммиака в газе возрастает от 0,5 до 1,5+2 % об., что приемлемо для нормальной работы реактора синтеза аммиака.

Полученный раствор аммиака ректифицируют, после чего получают жидкий аммиак (99,9 %) и слабый раствор аммиака (5+10 % масс.). Как уже ранее отмечалось, в объединенной схеме раствор аммиака используют для абсорбции CO<sub>2</sub> из конвертированного газа.

### **Экономические преимущества интегрального процесса «Снам Проджетти».**

Создатели процесса указывают на следующие достоинства объединенной схемы [22]:

- экономия тепловой энергии, потребляемой при обычном методе удаления CO<sub>2</sub> из конвертированного газа;
- экономия тепловой и/или механической энергии, требуемой для отделения аммиака от непрореагировавших N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>;
- экономия механической энергии на сжатие CO<sub>2</sub> до давления синтеза карбамида;
- экономия капиталовложений за счет отказа от традиционного узла поглощения CO<sub>2</sub> и ступени отделения аммиака (в контуре синтеза аммиака), сжатия CO<sub>2</sub> и карбаматного конденсатора (в контуре синтеза карбамида). В интегральном процессе требуется только воздушный компрессор и компрессор для сырого конвертированного газа, который, благодаря сравнительно высокой плотности последнего по сравнению с синтез-газом, имеет меньше ступеней сжатия и/или меньшее число оборотов.

**Факторы, определяющие целесообразность практического применения интегральной схемы.**

Создатели интегральной схемы «Снам Проджетти» проанализировали факторы, определяющие целесообразность ее



практического применения, и пришли к следующему заключению.

Главный недостаток объединения двух процессов - недостаточная эксплуатационная гибкость технологического процесса, обусловленная строгой зависимостью двух производств. Однако, и при производстве аммиака и карбамида на отдельных установках между ними существует определенная взаимосвязь. Действительно, в случае прекращения производства аммиака необходимо останавливать установку производства карбамида, вследствие отсутствия  $\text{CO}_2$ , выделяемого на стадии очистки конвертированного газа на установке синтеза аммиака. Напротив, отключение установки синтеза карбамида не влечет за собой остановку производства аммиака при наличии соответствующего склада для продукта. В случае объединения двух процессов отключение одной из двух установок влечет за собой отключение другой установки. При этом должны учитываться следующие факторы:

- 1) опыт свидетельствует о том, что степень надежности аммиачной линии бывает ниже, чем степень надежности производства карбамида. Иными словами, остановки в основном будут иметь место в агрегате аммиака; поэтому тот факт, что агрегат аммиака в интегральном процессе связан с агрегатом карбамида, не обязательно означает значительное снижение рабочей гибкости;
- 2) цель объединения двух установок заключается не только в усовершенствовании их, но и в упрощении процесса и повышении его надежности за счет уменьшения числа машин и аппаратов, входящих в интегральную схему производства аммиака и карбамида. В этом отношении интегральная установка более надежна, чем раздельное производство.

Поэтому, с одной стороны, объединение производства аммиака и карбамида несколько снижает эксплуатационную гибкость, так как установка очистки конвертированного газа от  $\text{CO}_2$  является в тоже время установкой синтеза карбамида, которая на первый взгляд значительно сложнее, чем обычная установка очистки конвертированного газа от  $\text{CO}_2$ . Но, с другой стороны, такое объединение означает более высокую потенциальную надежность, обусловленную упрощением установки в части процессов синтеза и аммиака, и карбамида на базе интеграции. Только опыт покажет, какой из этих противоположных эффектов будет иметь большее влияние на надежность всего производства.

Экономичность и простота новой технологии, разработанной итальянской фирмой, позволяет считать ее перспективной.



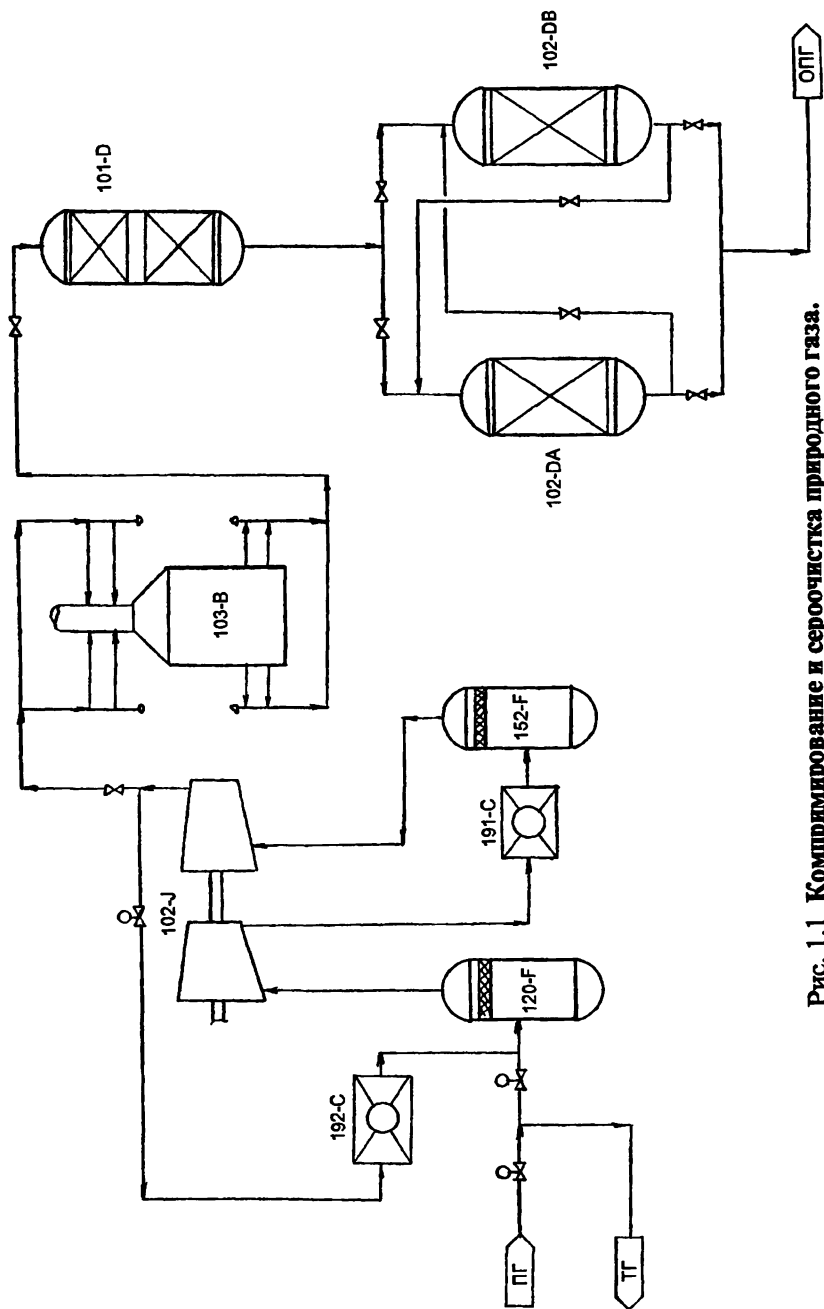


Рис. 1.1 Компримирование и серочистка природного газа.

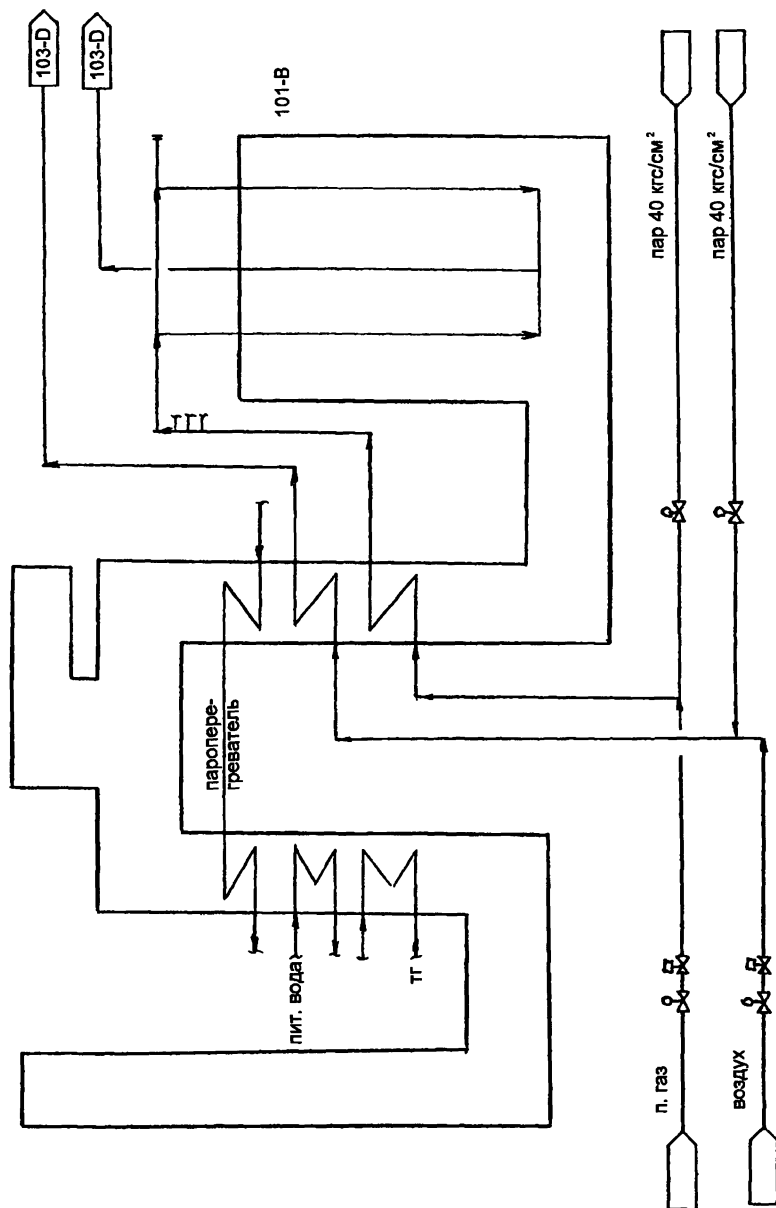
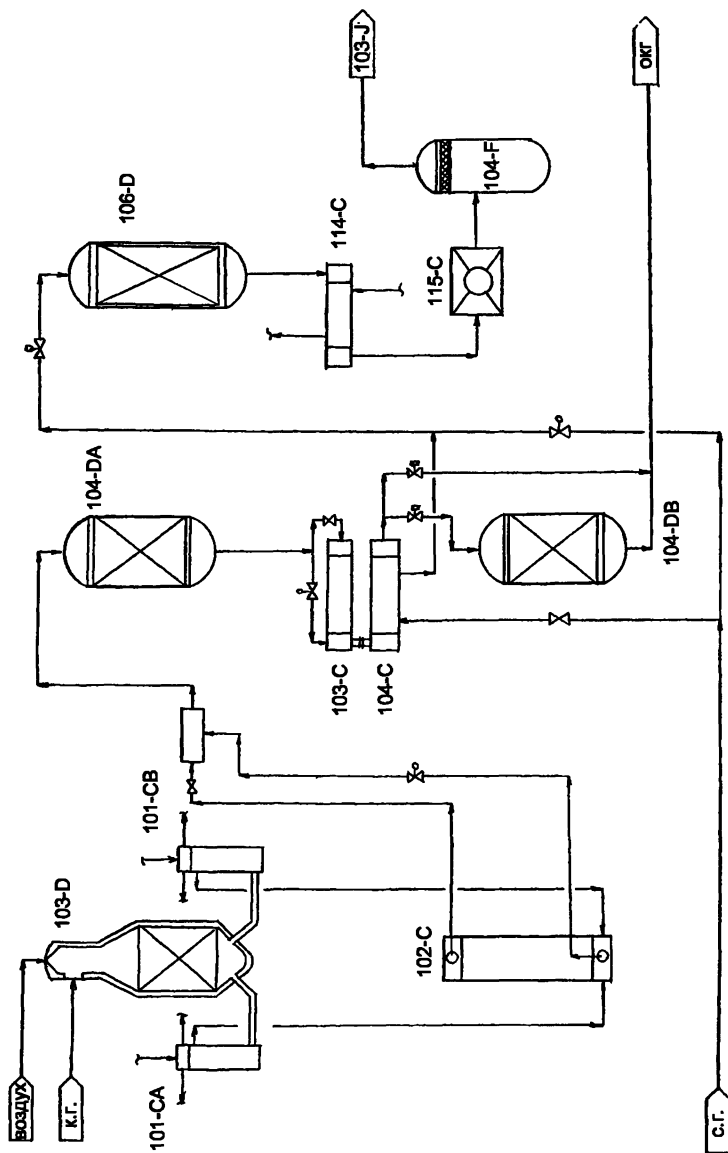


Рис. 1.2 Печь первичного риформинга.



**Рис. 1.3 П р и ф о р м и н г, к о н в е р с и я С О и м е т а н и р о в а н и е.**

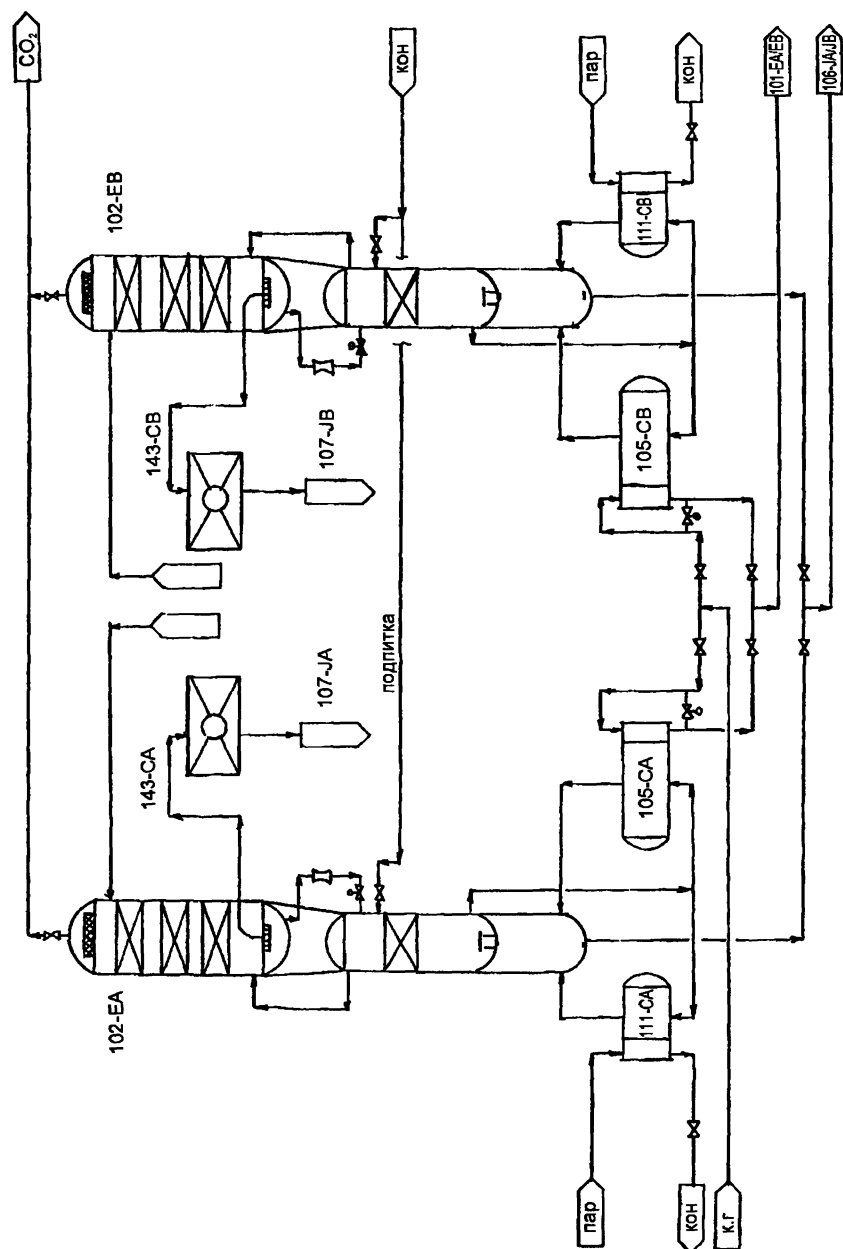


Рис. 1.4 Регенерация насыщенного раствора.

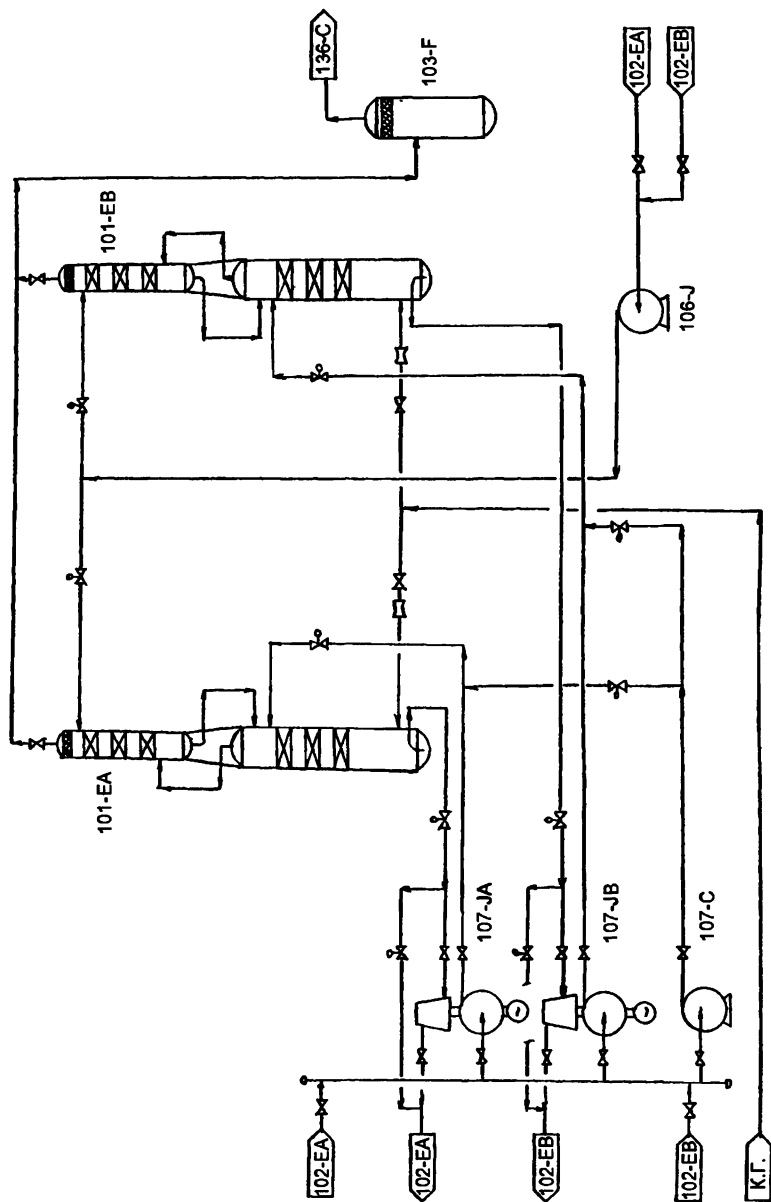


Рис. 1.5 Очистка конвертированного газа (К.Г.).

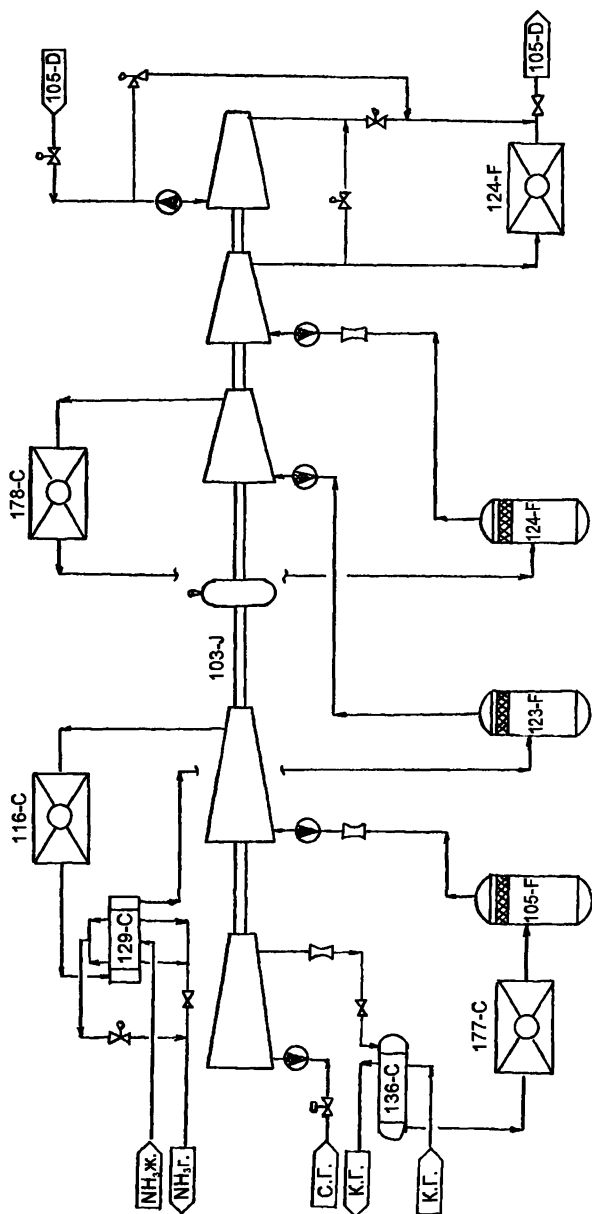


Рис. 1.6 Компримирование синтез-газа (С.Г.).

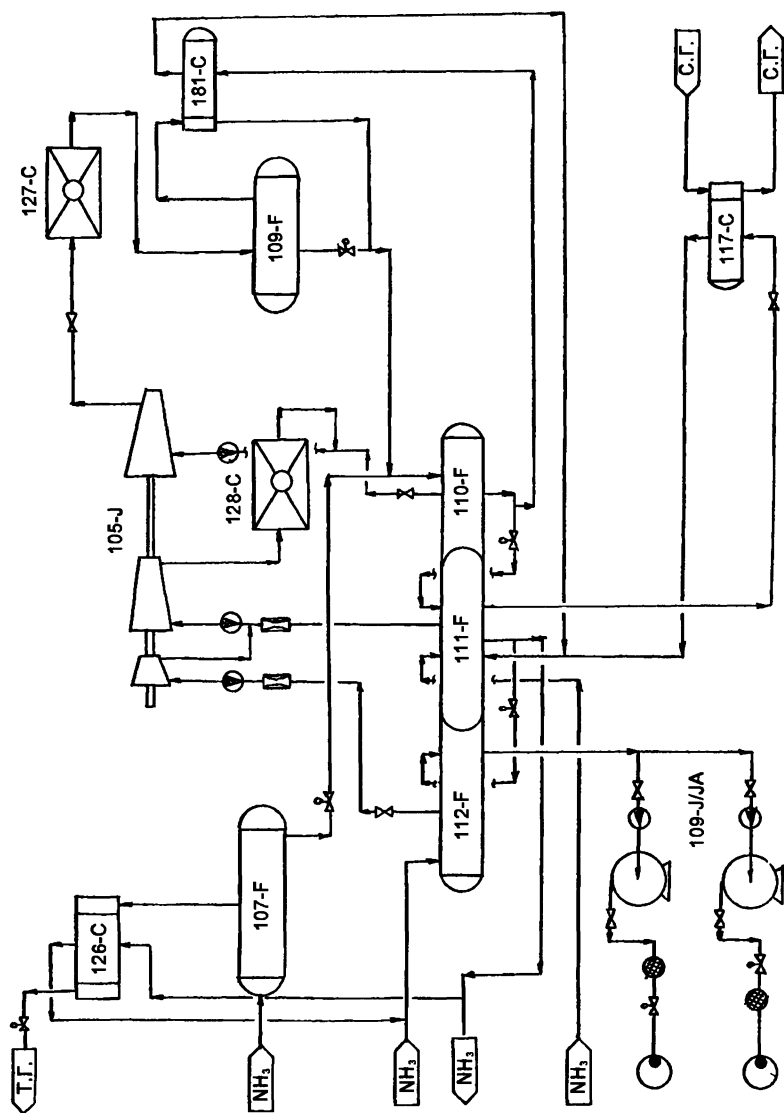


Рис. 1.7 Система охлаждения аммиака.

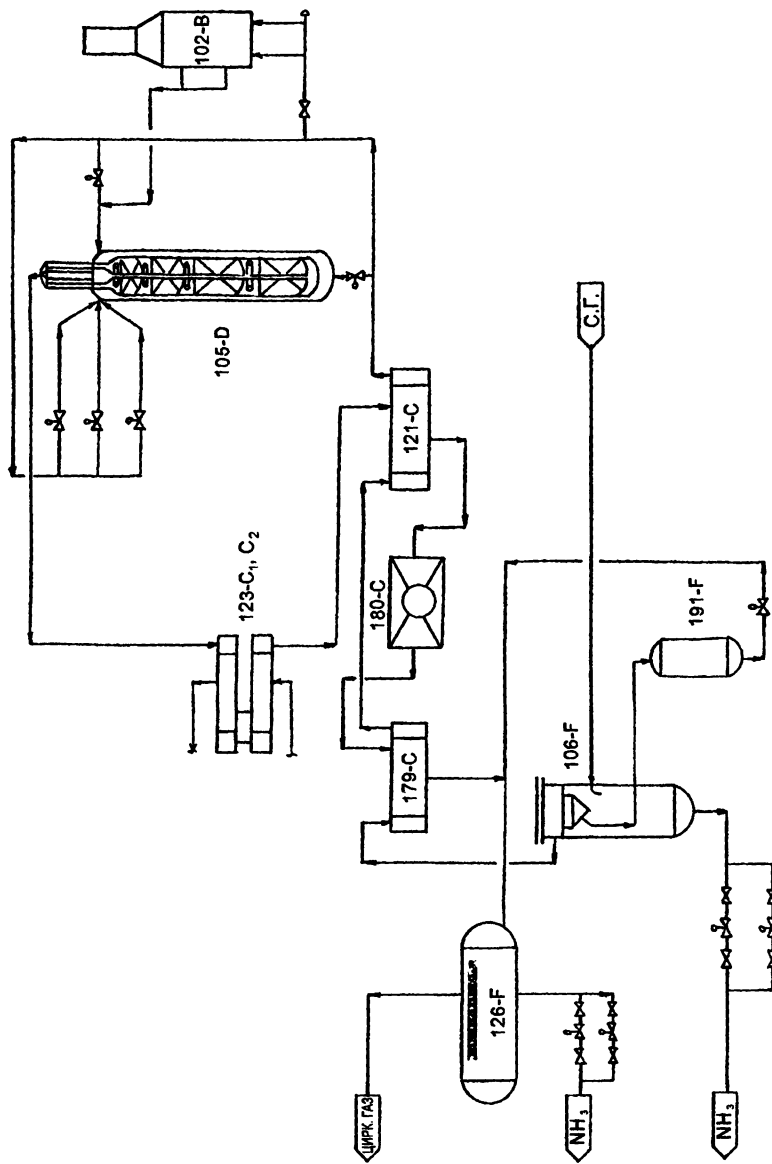


Рис. 1.8 Синтез аммиака.



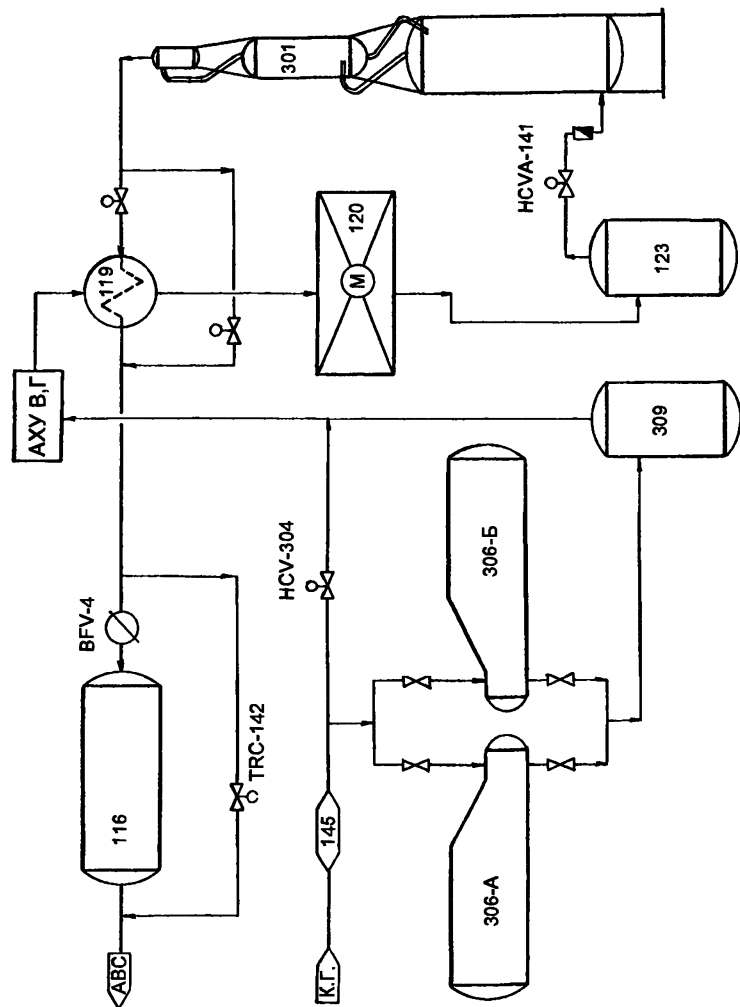


Рис. 1.9 МЭА-очистка конвертированного газа агрегата АМ-76.

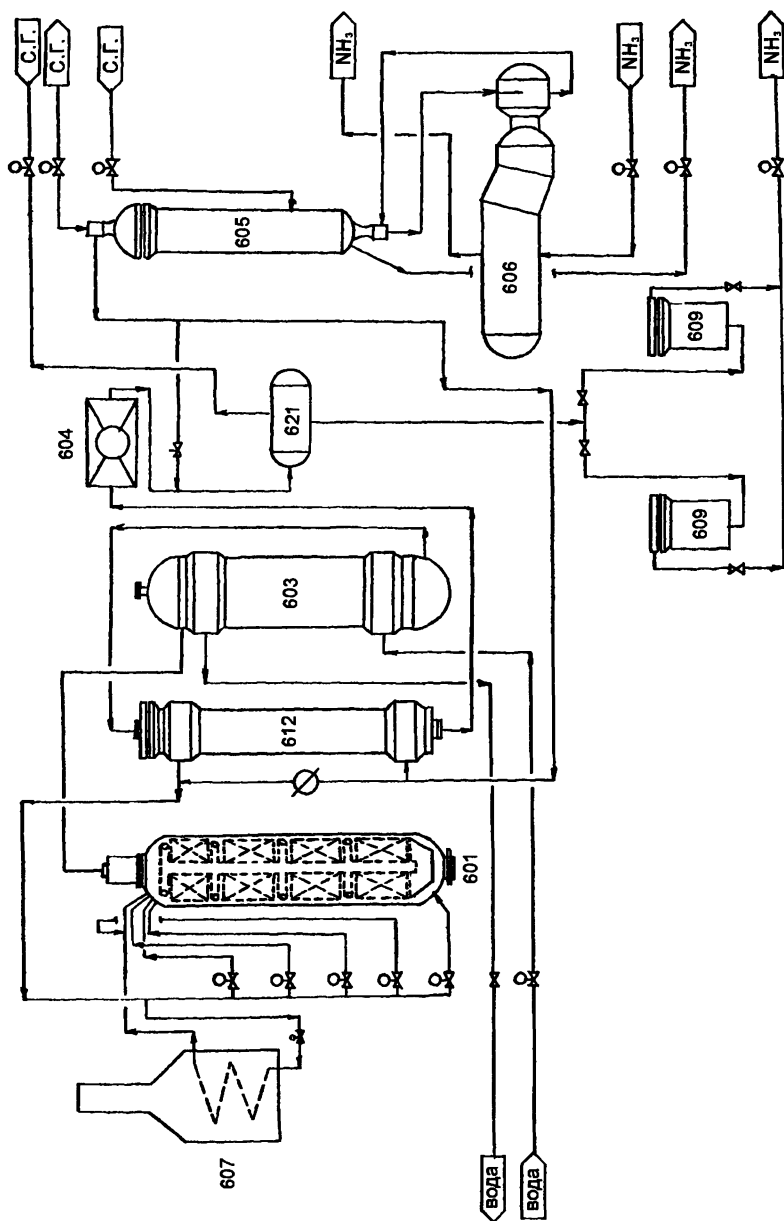


Рис. 1.10 Синтез аммиака. Агрегат АМ-76.

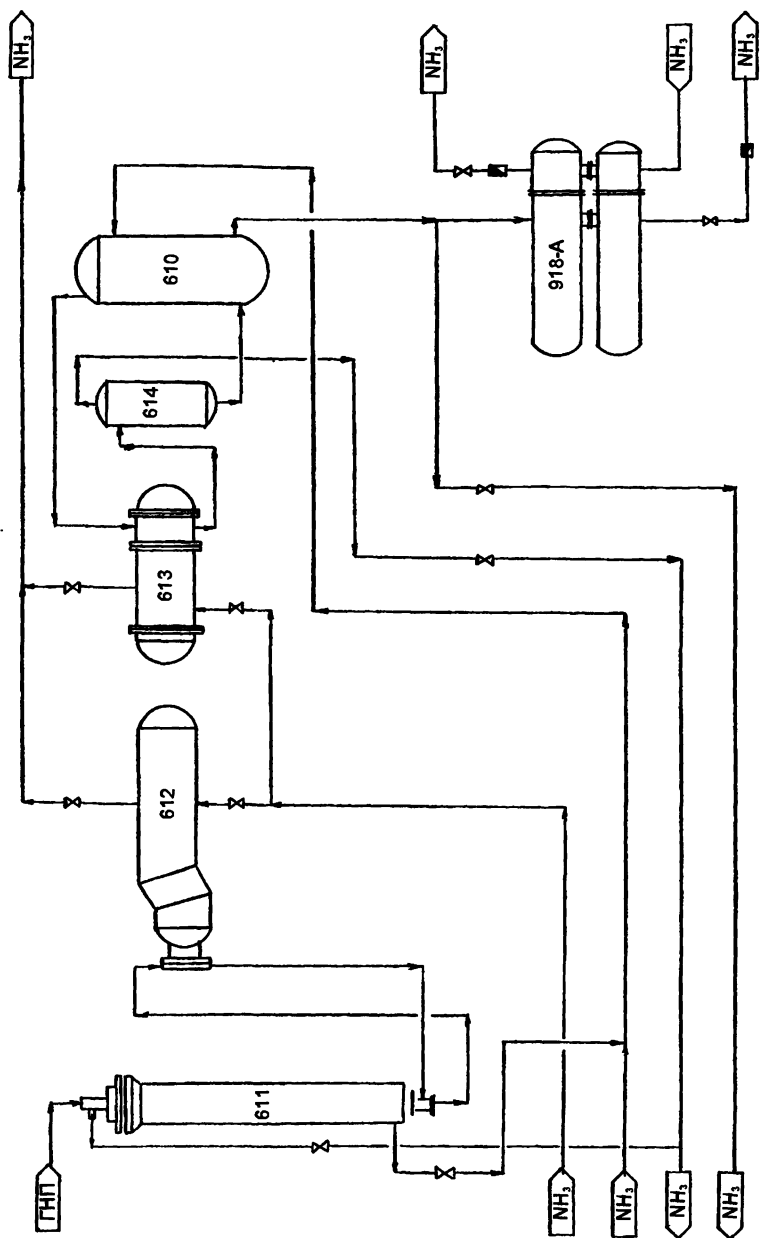


Рис. 1.11 Выделение  $\text{NH}_3$ , агрегат AM-76.

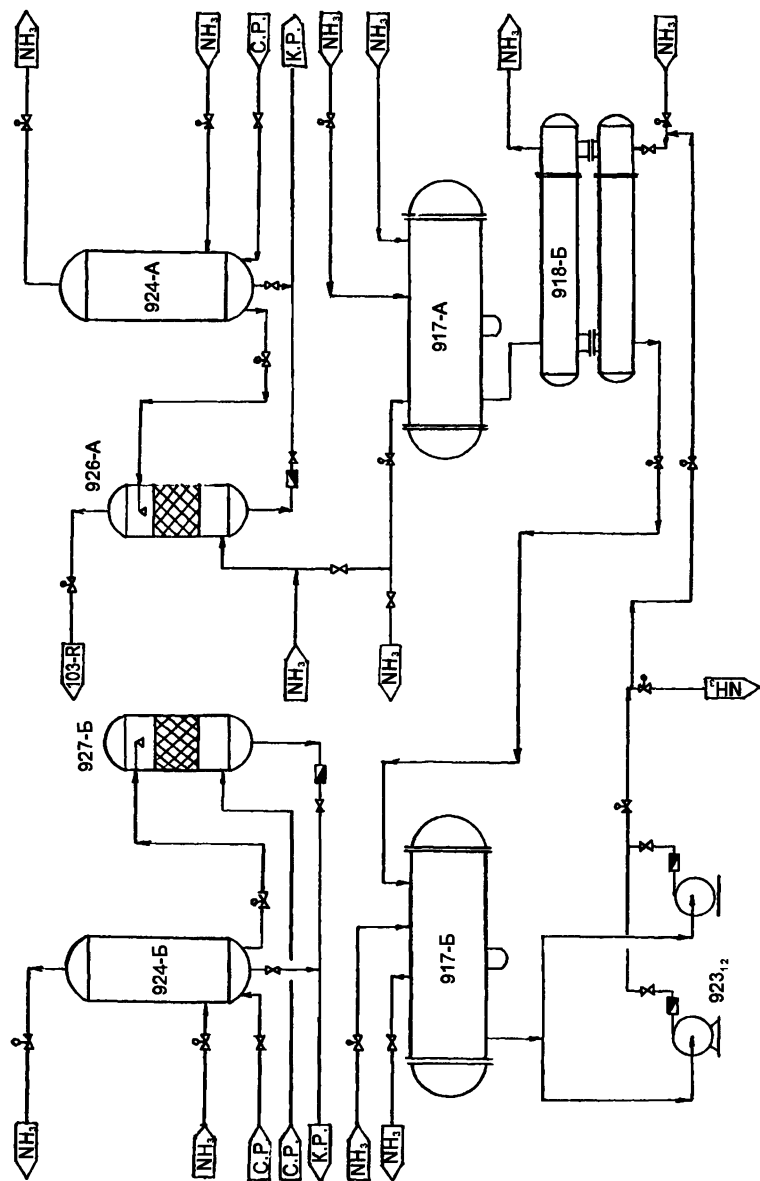
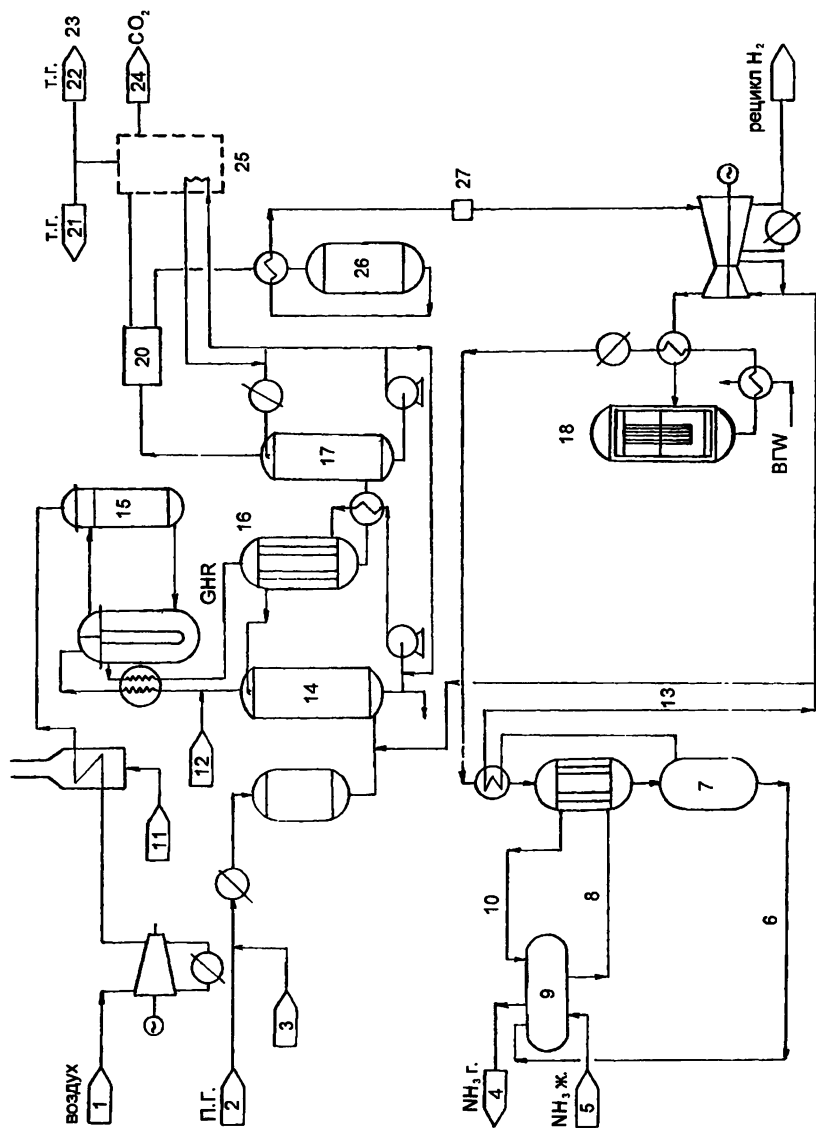


Рис. 1.12 Захлаживание аммиака.



**Рис. 1.13 Процесс LSA.**

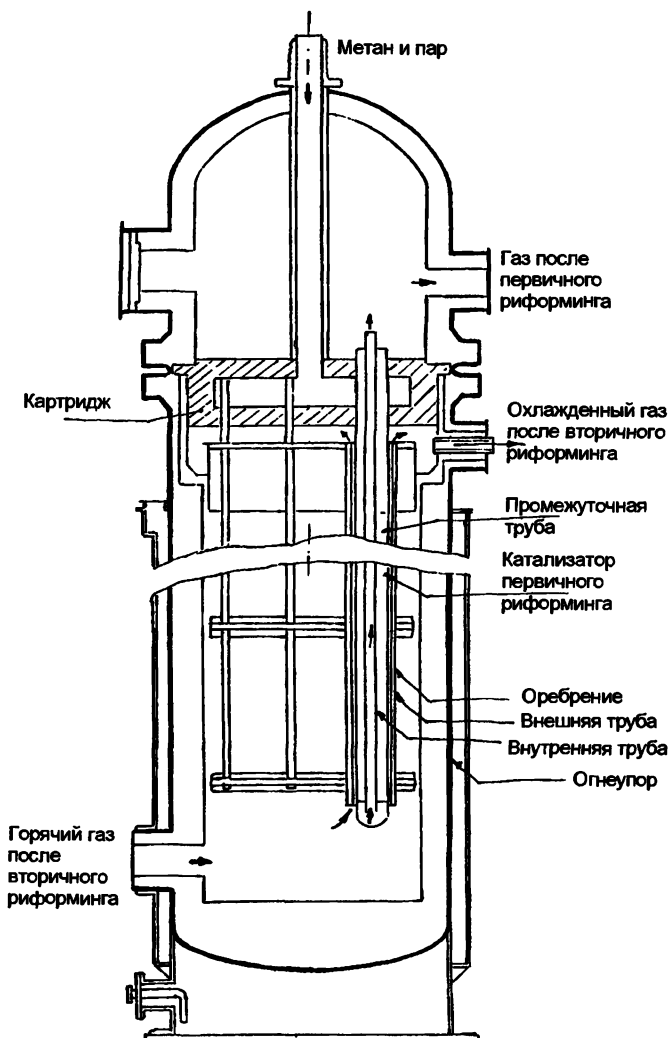


Рис. 1.14 Риформинг-установка с газовым обогревом

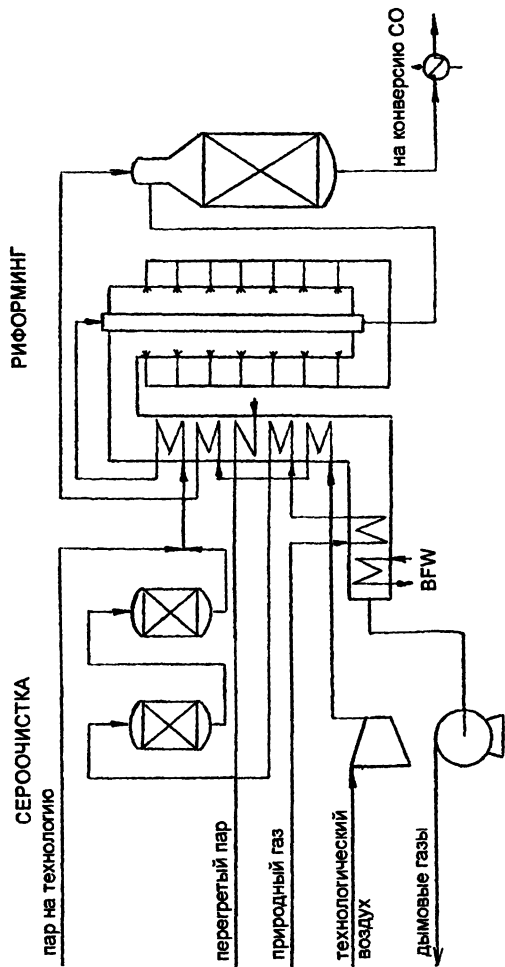


Рис. 1.15 Технология Топное производства аммиака. Гидрирование и риформинг.

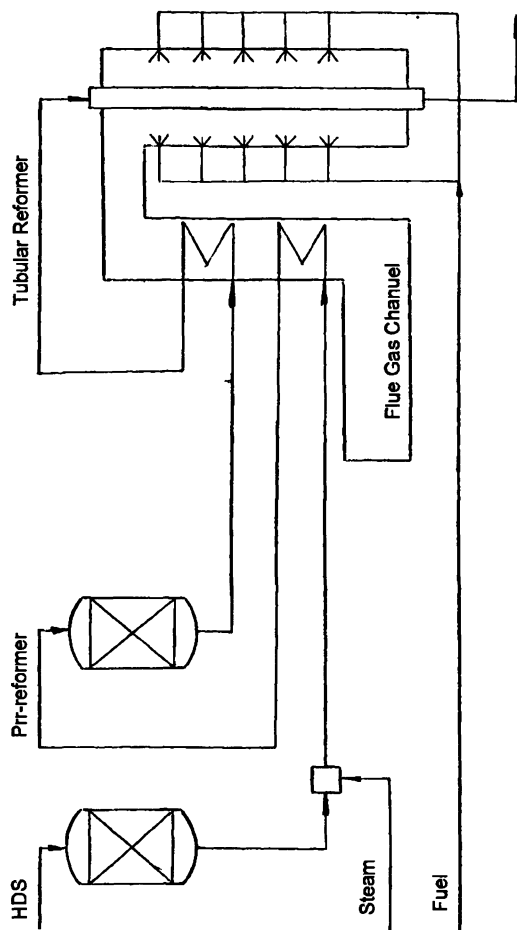


Рис. 1.16 Предриформинг.



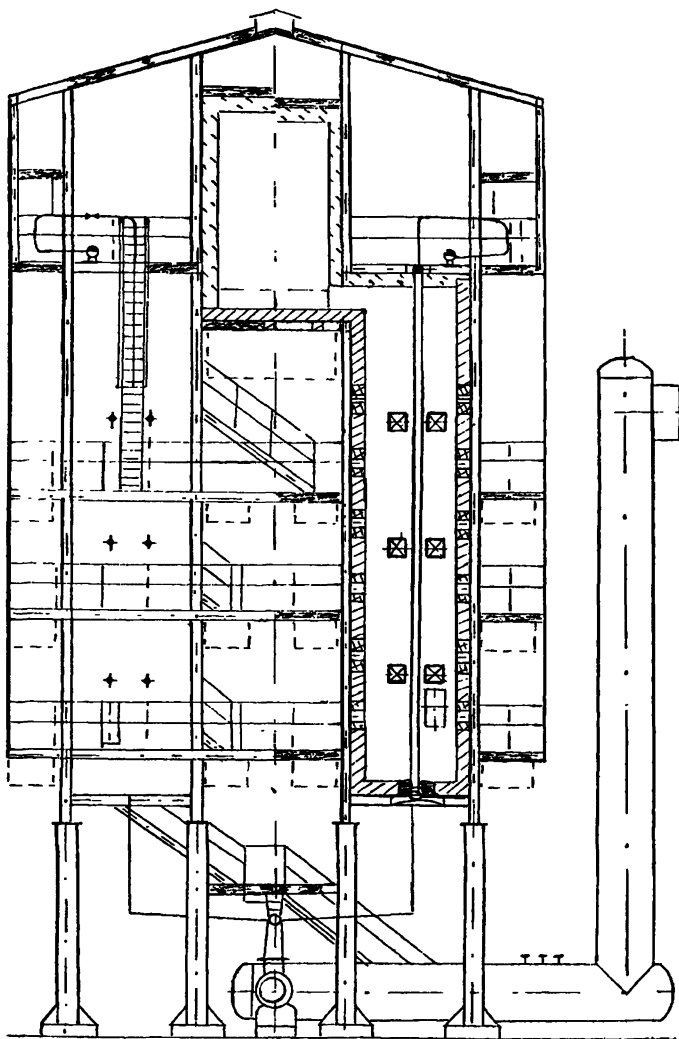
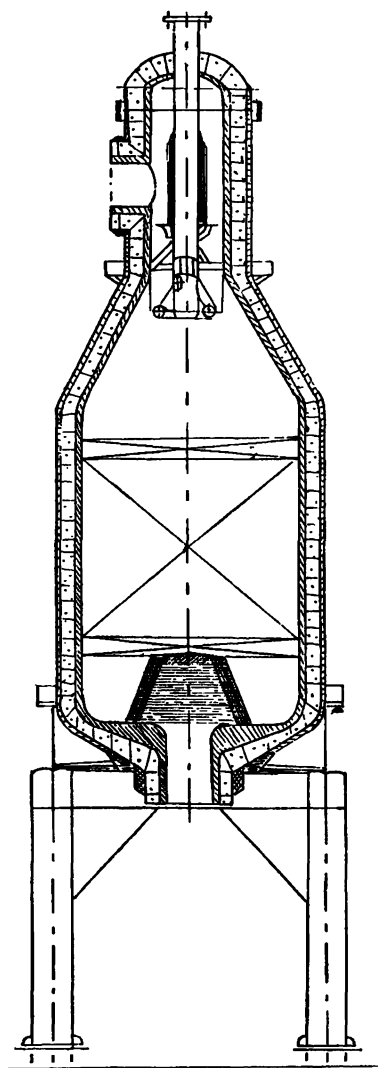


Рис. 1.17 Печь первичного риформинга с боковым обогревом.



**Рис. 1.18 Вторичный риформинг фирмы «Торсое».**

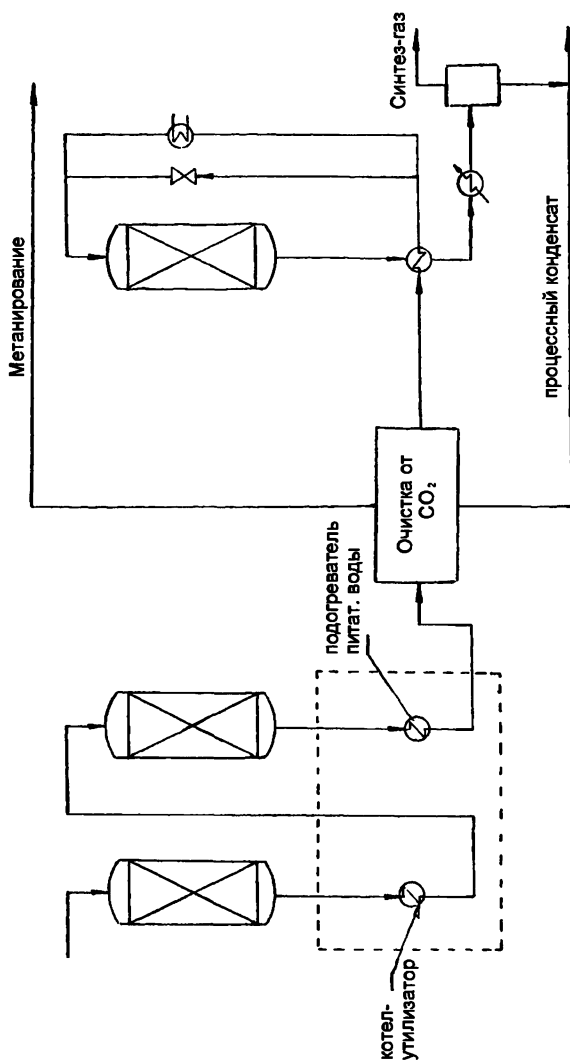


Рис. 1.19 Конверсия CO, удаление CO<sub>2</sub>, метанирование.

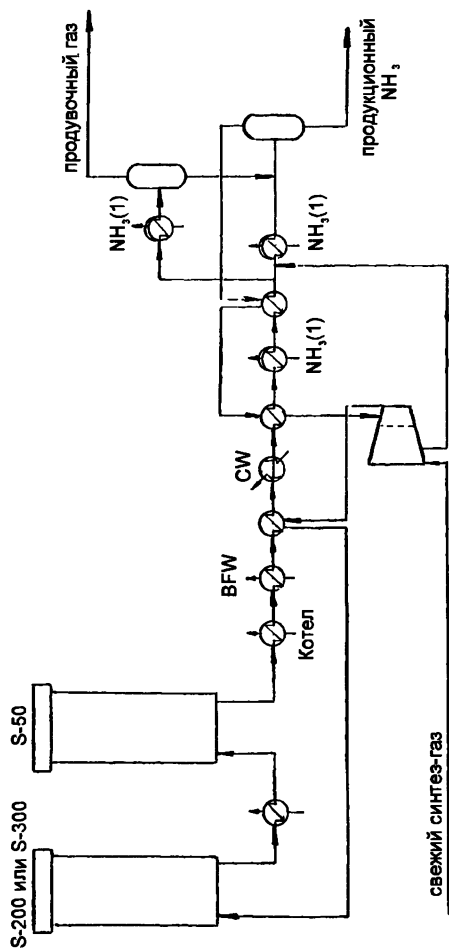
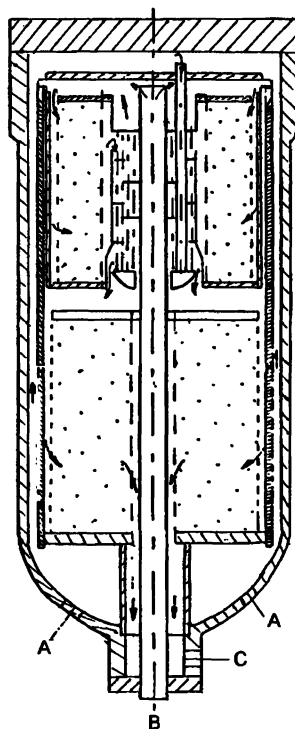
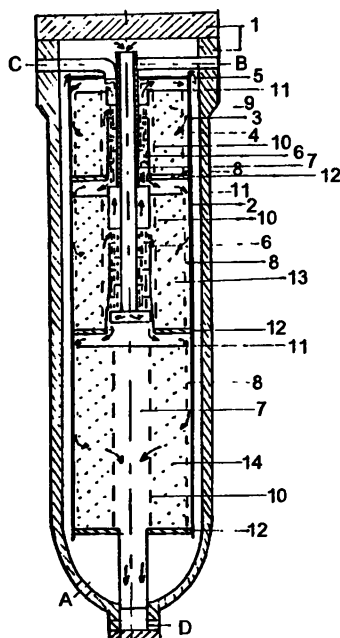


Рис. 1.20 Технология Торосе. Схема отделения синтеза.



- A - основной впускной клапан;  
B - вход газа в трубу нижнего  
    межполочного теплообменника;  
C - входной клапан холодного байпаса;  
D - выходной клапан.

**Рис. 1.21 Колонна синтеза S-200.**



- А - основной впускной клапан;  
 В - вход газа в трубу нижнего межполочного теплообменника;  
 С - входной клапан холодного байпаса;  
 D - выходной клапан;  
 1- корпус; 2 - внешнее кольцо; 3 - внешний корпус корзины;  
 4 - изоляция корзины; 5 - крышка корзины; 6 - межполочный теплообменник; 7 - центральная труба; 8 - распределительные панели; 9 - первая катализаторная полка; 10 - центральное распределительное устройство; 11 - крышка;  
 12 - опорная плита катализатора; 13 - вторая катализаторная полка; 14 - третья катализаторная полка

**Рис. 1.22 Колонна синтеза S-300 без нижнего теплообменника.**

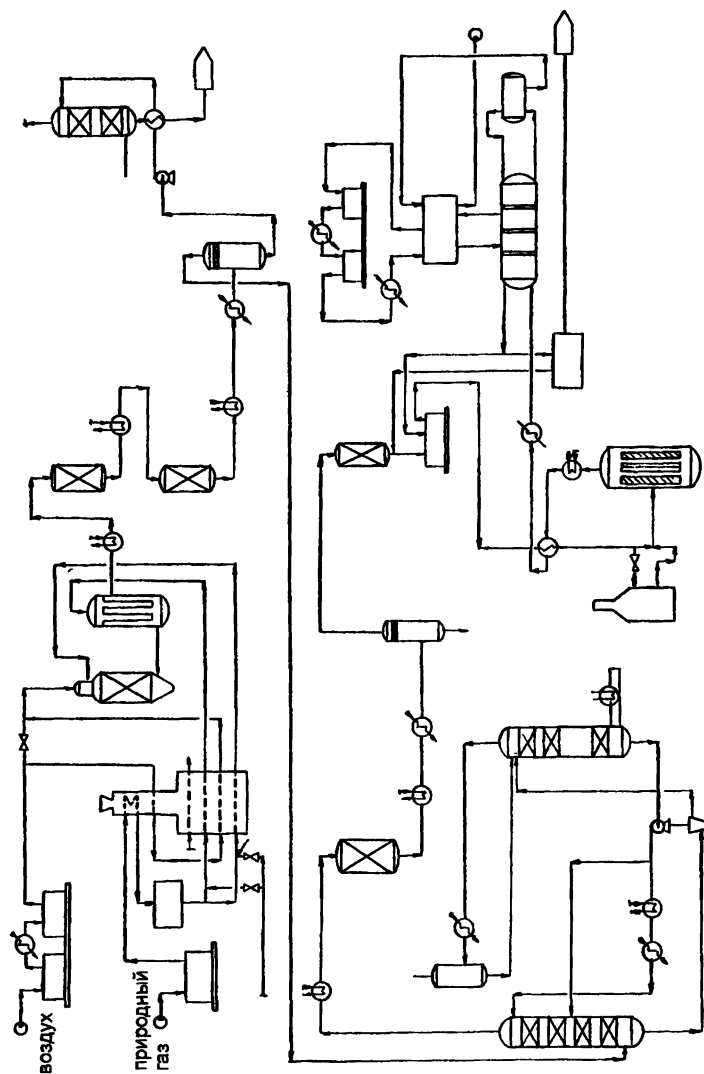


Рис. 1.23 КААР, KRES и отпарная колонна высокого давления.

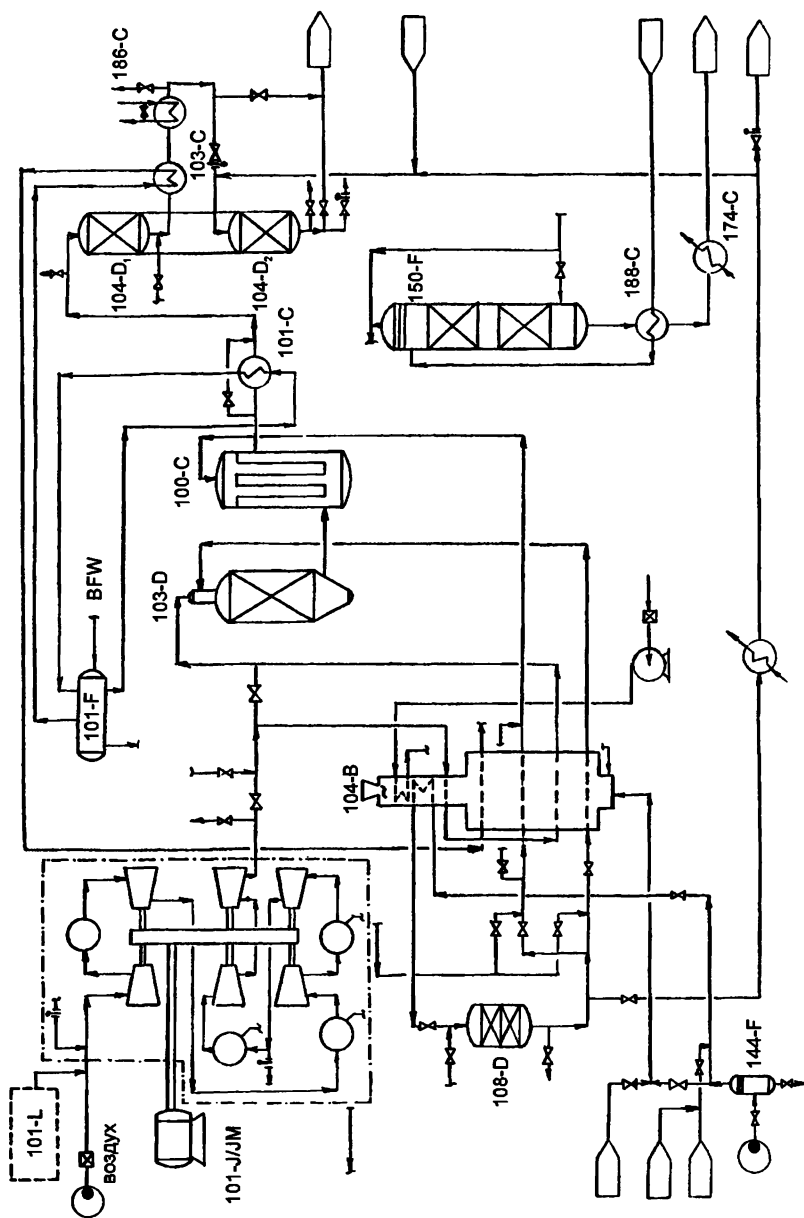
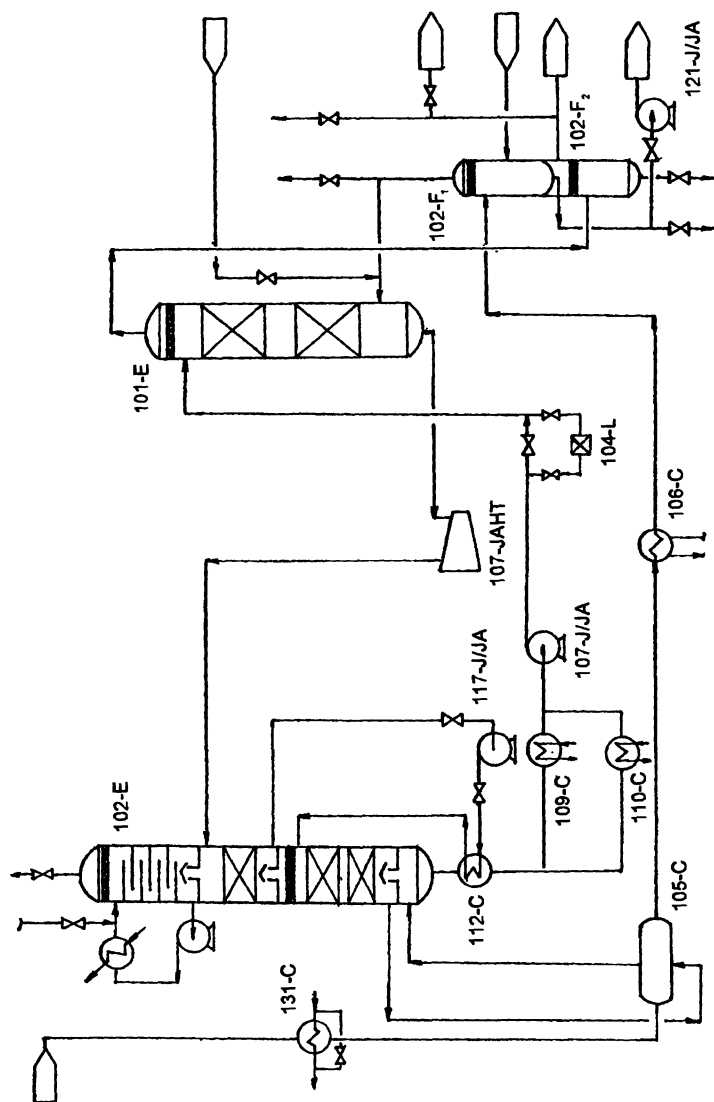


FIG. 1.24 DESULFURIZING, REFORMING & SHIFT CONVERSION PROCESS FLOW DIAGRAM.





**FIG. 1.25 CO<sub>2</sub> REMOVAL (αMDEA 03) PROCESS FLOW DIAGRAM.**

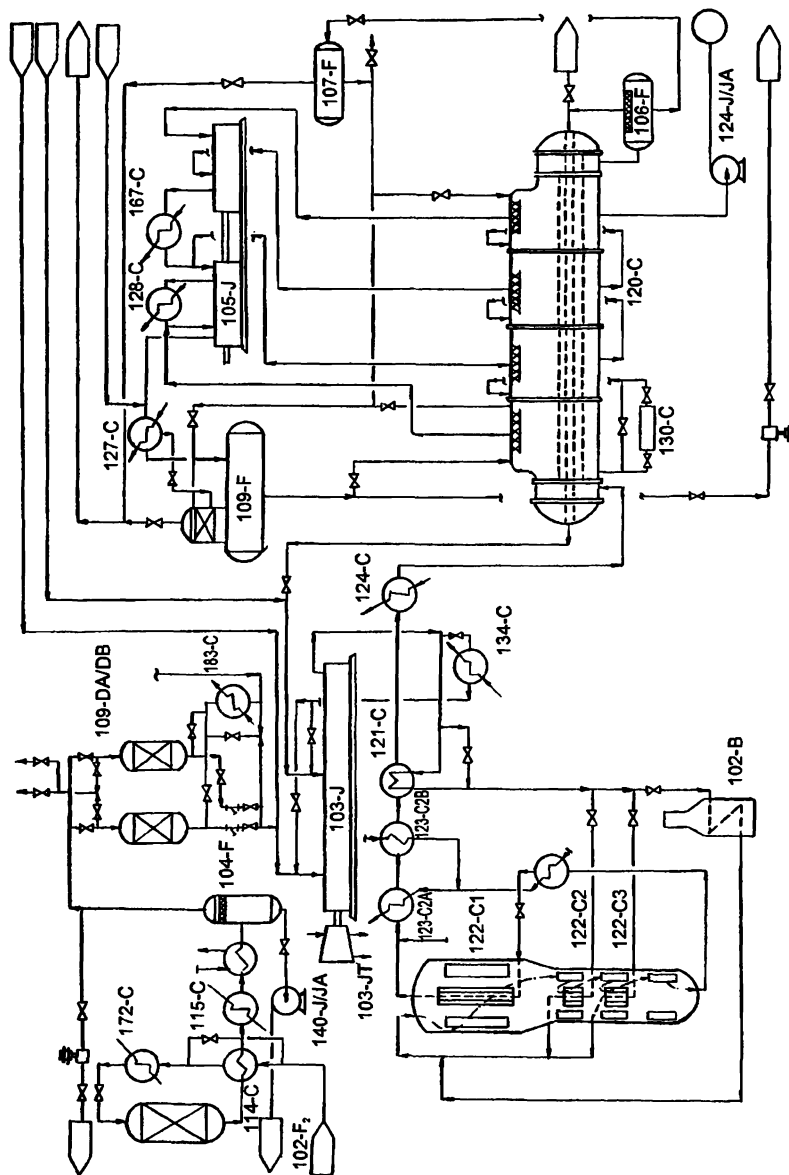


Рис. 1.26 Синтез и выделение аммиака.

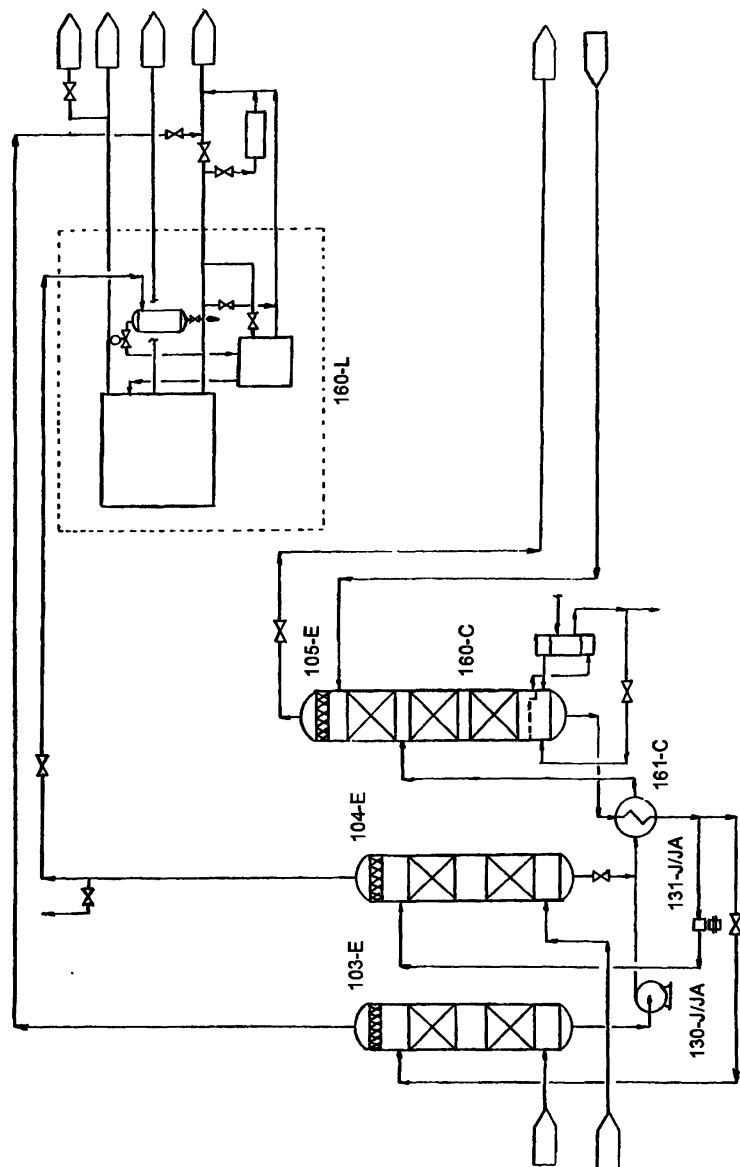


Рис. 1.27 PURGE GAS RECOVERY PROCESS FLOW DIAGRAM.

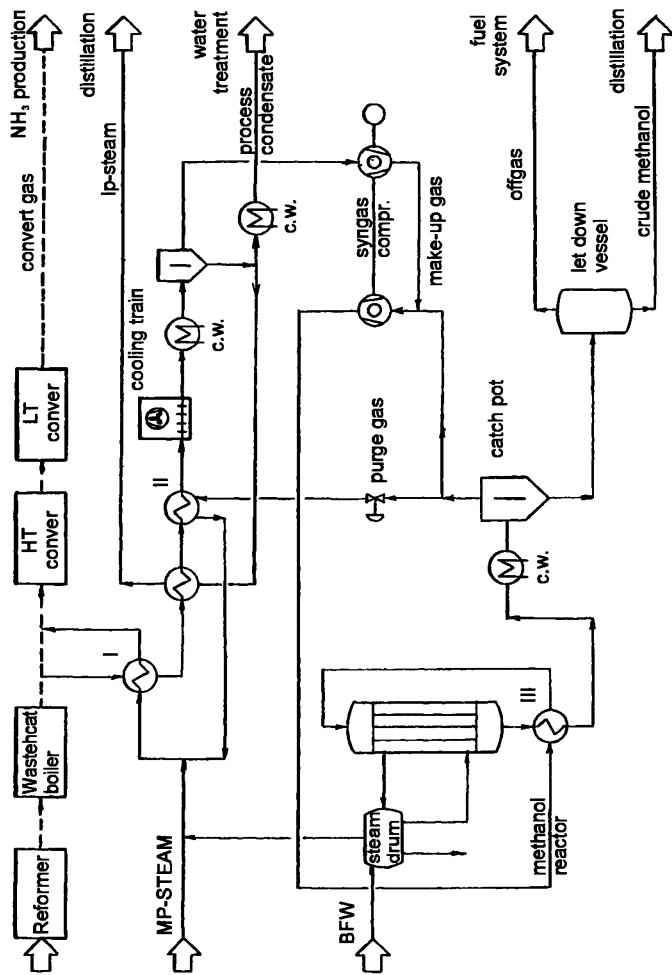


Рис. 1.28 Совместная схема производства аммиака и метанола. Вариант В, фирма «UHDE».

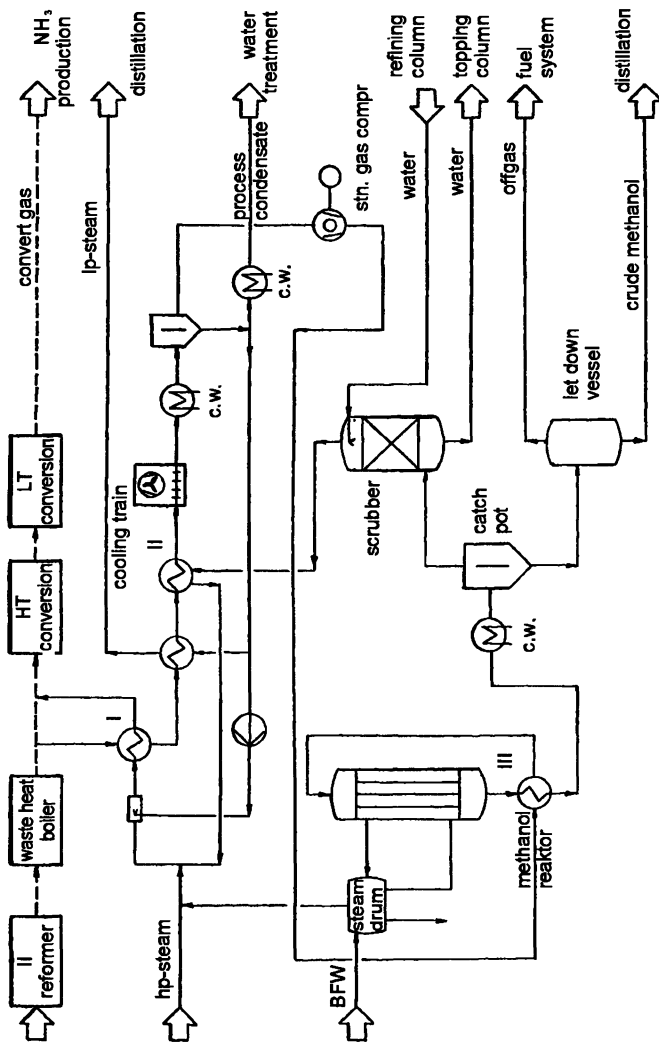


Рис. 1.29 Совместная схема производства аммиака и метанола. Вариант А, фирма «UNDE».

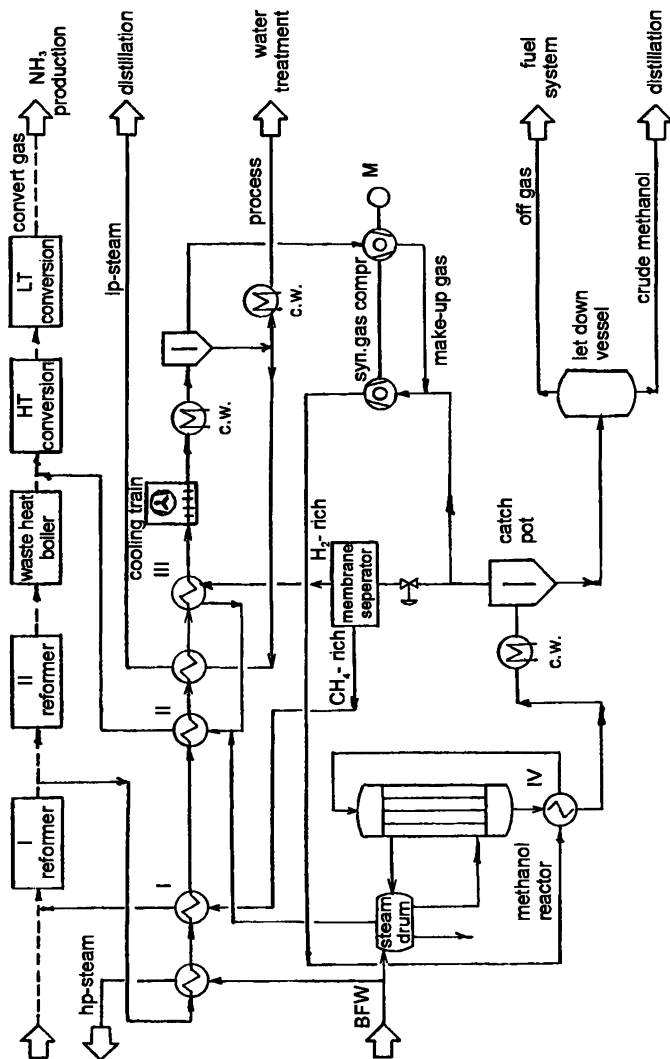


Рис. 1.30 Совместная схема производства аммиака и метанола. Вариант С, фирма «UHDE».

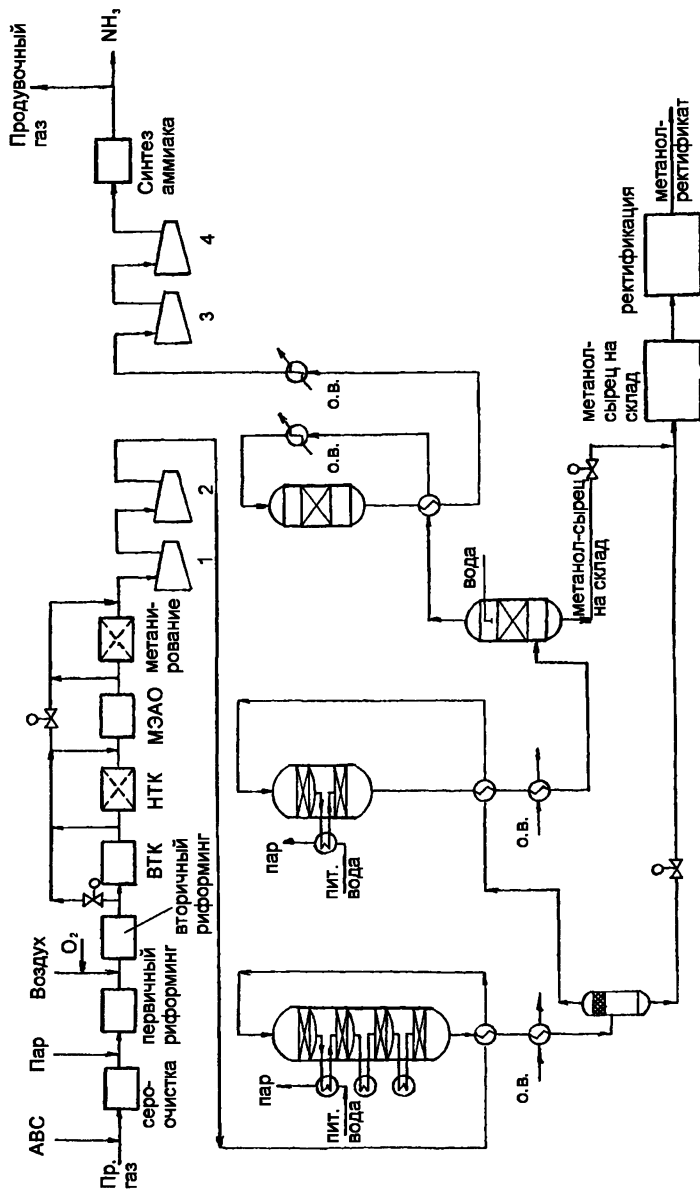


Рис.1.31 Блок-схема совместного производства аммиака и метанола.

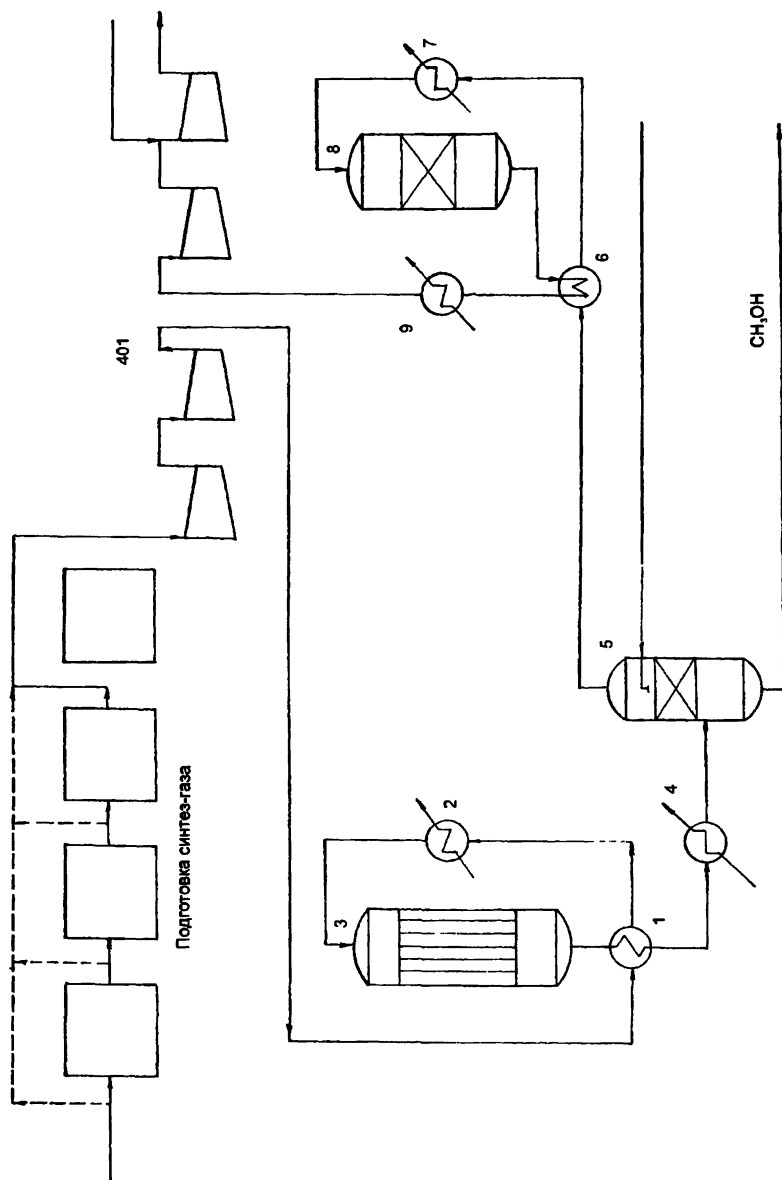


Рис.1.32 Совместная схема производства аммиака и метанола. Фирма «Торсое».



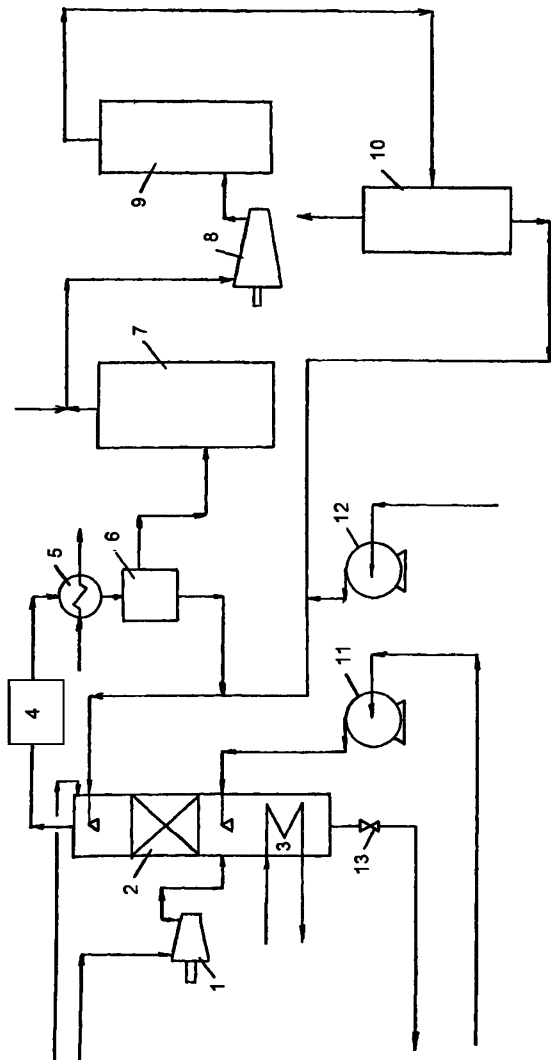
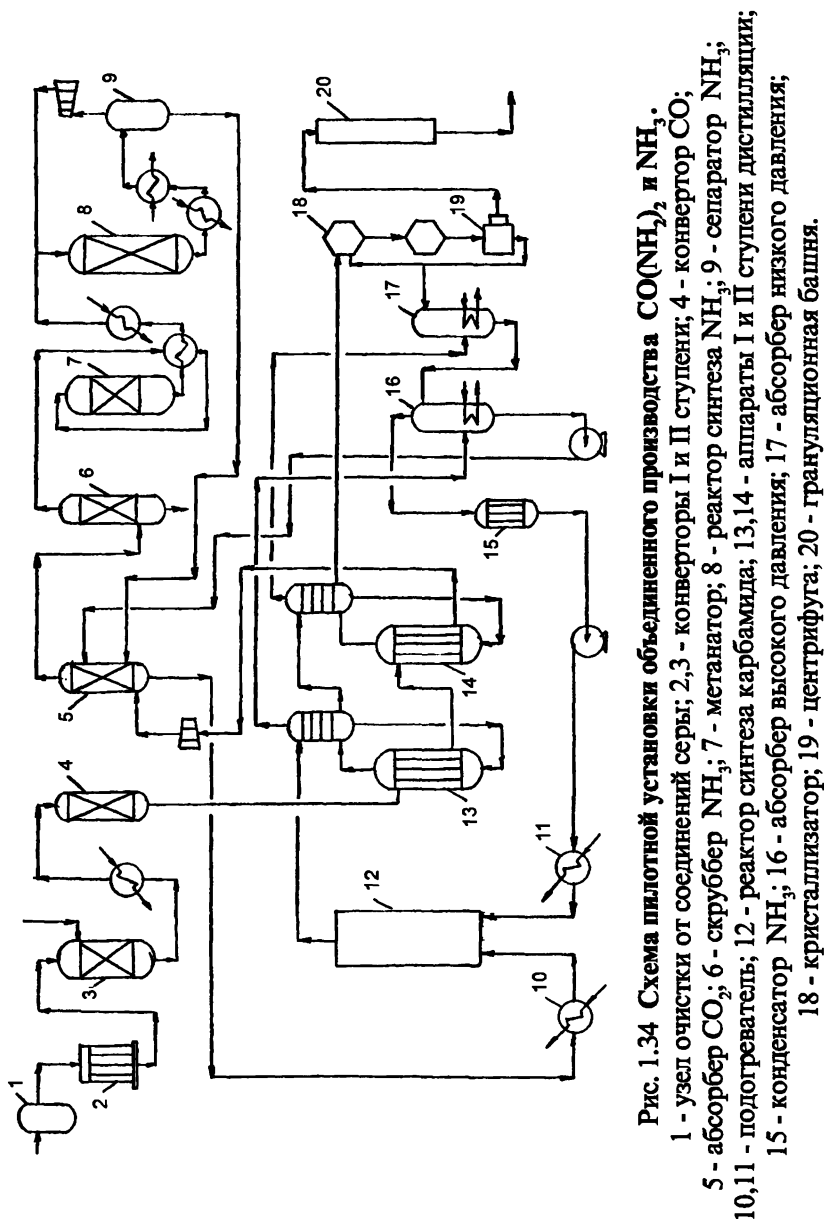


Рис.1.33 Схема объединенного производства  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и  $\text{NH}_3$  фирмы «Мицуи Тоапу».

1,8 - компрессоры; 2 - абсорбер  $\text{CO}_2$ ; 3 - теплообменник; 4 - реактор синтеза карбамида; 5 - теплообменник; 6 - реактор синтеза  $\text{NH}_3$ ; 7 - сепаратор  $\text{CO}$ ; 8 - сепаратор  $\text{NH}_3$ ; 9 - реактор синтеза  $\text{NH}_3$ ; 10 - сепаратор  $\text{NH}_3$ ; 11,12 - насосы; 13 - вентиль.



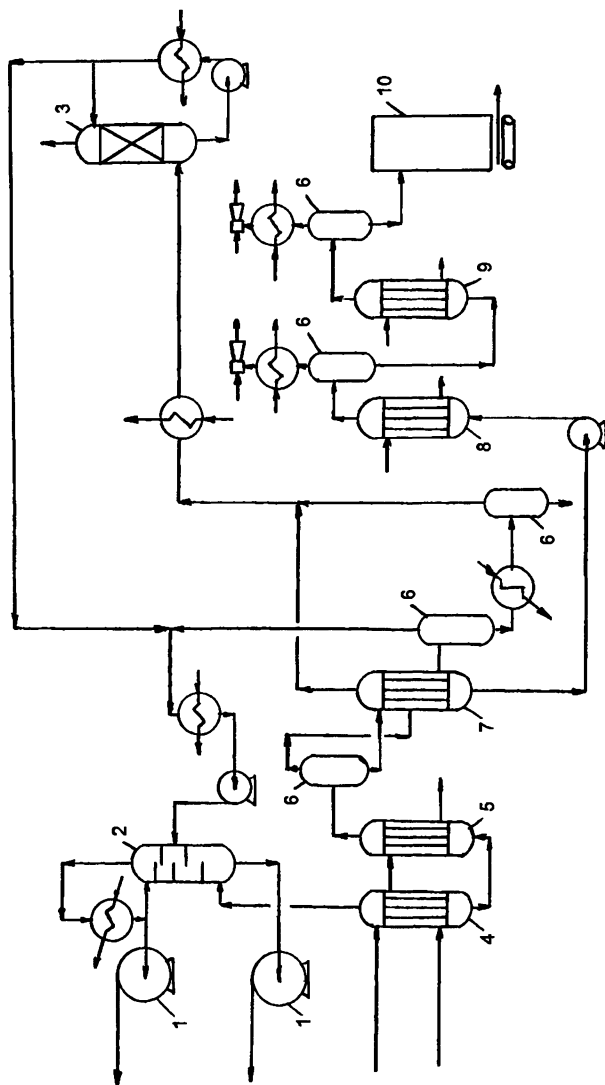


Рис. 1.35 Схема отделений дистилляции плава синтеза и выделения карбамида  
в твердом виде по интегральному процессу.

- 1 - насос; 2- промывная колонна; 3 - абсорбер конденсатор; 4,5 - аппараты дистилляции I и II ступени;  
6 - сепаратор; 7 - аппарат дистилляции III ступени; 8,9 - выпарные аппараты I и II ступени;  
10 - грануляционная башня.

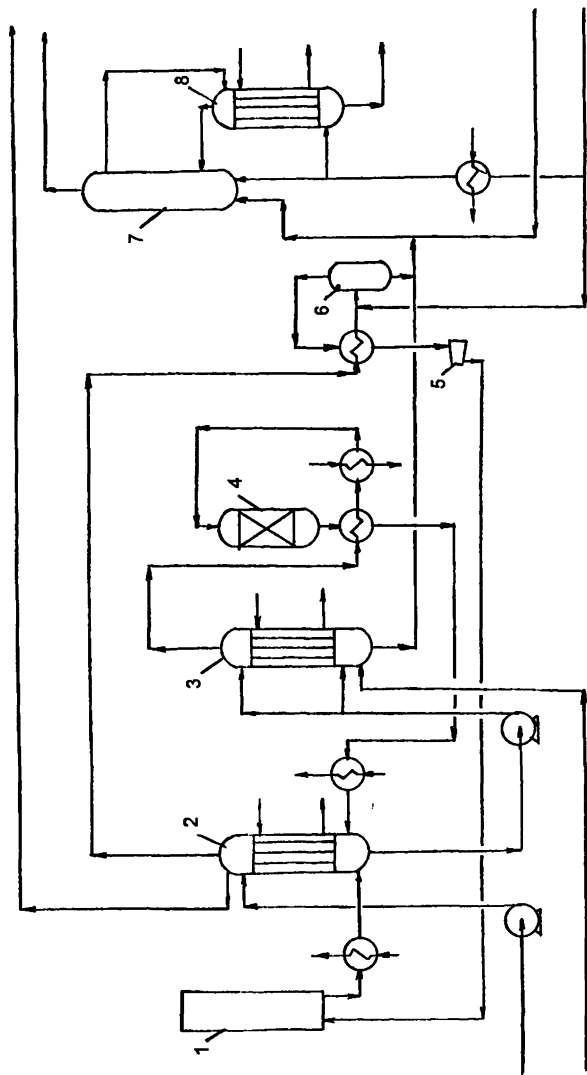


Рис. 1.36 Схема отделения синтеза  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и  $\text{NH}_3$  в интегральном процессе их производства.  
 1 - реактор синтеза  $\text{NH}_3$ ; 2 - пленочный абсорбер  $\text{NH}_3$ ; 3 - пленочный абсорбер  $\text{CO}_2$ ; 4 - метанатор;  
 5 - компрессор; 6 - влагоотделитель; 7 - реактор синтеза карбамида; 8 - дистиллятор.

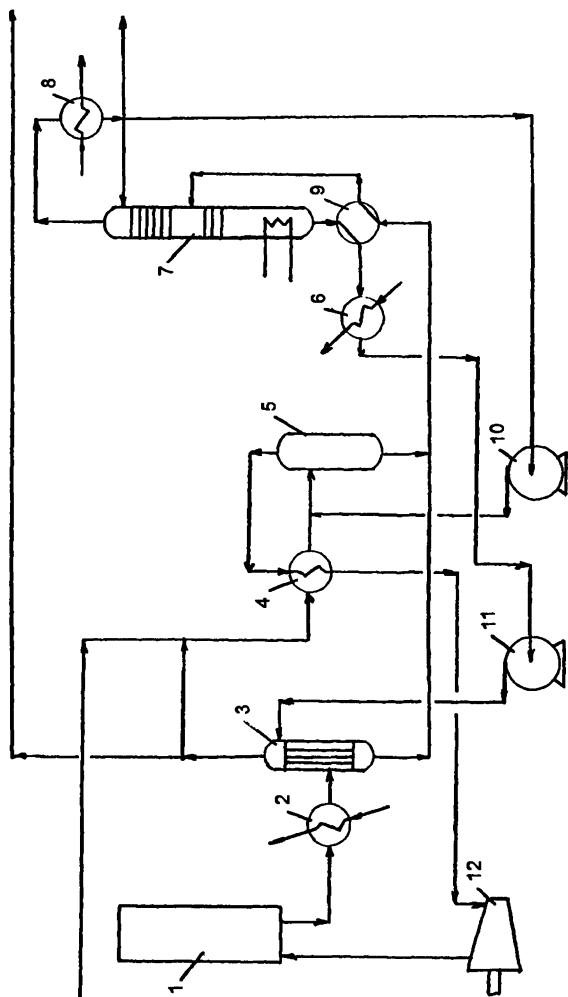


Рис. 1.37 Схема выделения  $\text{NH}_3$ .

1 - реактор; 2, 6 - холодильники; 3 - абсорбер с падающей пленкой; 4, 9 - теплообменники; 5 - сепаратор; 7 - колонна рефтификации; 8 - конденсатор; 10 - аммиачный насос; 11 - насос для раствора аммиака; 12 - компрессор.

# Литература

1. Commissioning of the ICI LCA Ammonia Plants at Severnside, Bristol, England-Ktith J. Elkins, ICI/CFDC Technical Symposium, Shanghai, April, 1989.
2. The ICI Gas Heated Reformer (GHR) System - K.J. Elkins, I.C. Jeffrej, D. Kitchen and A.Pinto, Nitrogen'91, British Sulphur Conference, Copenhagen, June 1991.
3. The ICI Leading Concept Ammonia (LCA) Process - The First two Years - P.M.Armitage, K.J.Elkins, D.Kitchen and Pinto, AIChE Ammonia Symposium, Los Angeles, 1991.
4. Wilson, K.C., Grotz, B.J., Bhakta, M.C., and Gosnell, J.H., «The status of the Breun Purinet process». Nitrogen (ISI), S1-S6 (Sep-Ost 1984).
5. Фомина Т.А. Состояние и перспективы рынка метанола, //БИКИ, 1993, N119, с.5-6.
6. Прогноз развития мирового рынка метанола, //БИКИ, 1993, N 109-7.
7. Производство и применение метанола: Обзорная информация / /НИИТЭХИМ, 1991, (Вып.3), с.38.
8. Производство метанола за рубежом: Обзорн.информ.//НИИТЭХИМ, 1987, с.38, (Серия.: Азотная промышленность).
9. Внедрение разработанного фирмой «ICI» нового способа синтеза метанола, // РЖ Химия, 1992, 18 Н 23.
10. Способ получения синтетического метанола высокой чистоты. Пат. N291747, ГДР // РЖ Химия, 1992, 14 Н 8 П.
11. Способ получения синтетического метанола высокой чистоты. Патент. N 298501, ГДР// РЖ Химия , 1992, N2 Н 15 П.
12. Синтез метанола с подводом свежего газа. Заявка 4004862, ФРГ //РЖ Химия, 1992, 10 Н 14 П.
13. Гомогенный катализатор для получения метанола. Пат. 4992480, США //РЖ Химия, 1992, 9 Н 13 П.
14. Конверсия метана в метанол каталитическим окислением водой в надкритических условиях //РЖ Химия, 1993, 19 Н 22.
15. Получение метанола. Заявка 2233329, Великобритания //РЖ Химия, 1992, 5 Н 5 П.
16. Двухстадийный низкотемпературный синтез метанола //РЖ Химия, 1993, 11 Н 10 П.
17. Патент N 2225418 Франция , N 1668371 ФРГ.
18. Патент N 3371115 США, N 2049891 ФРГ.
19. Патент N 449051 Германия.

20. Патент N 3069234 США.
21. Патент N 974412 Англия, N 3406200 США, N 27055/65 Япония.
22. Патент NN 3303215, 3349126, 3640052, 3666807 США.
23. Патент NN 30258, 34581/73, 6298/74 Япония, N 1913122 ФРГ.
24. Патент N 2034012 Франция.
25. Патент NN 1816098, 1816099, 2613102 ФРГ.
26. Патент NN 3310376, 3640052 США, NN 6297, 13770/74 Япония.
27. Патент N 1668216 ФРГ.
28. Патент N 1443541 ФРГ.
29. Рабинович Г.Л. Технология мочевины и удобрений на ее основе. - М.: ВИНТИ, 1971.
30. Quartulli O.J., Axeldor L.C.e.a. - Het Ingeniersblad, 1971, v.40, N 21, p.642.
31. Chem. Eng. News, 1966, v.44, N 32, p.24; Oil and Gas J., 1966, v.64, № 33, p.48; Japan Chem.Quart., 1966, v.2, N 4, p.28; Gaillard P.A., Renaudin P.G. - Chim. e. ind., 1967, v.97, N 1, p.37.
32. Europ. Chem. News, 1969, v.15, N 363, Urea Suppl. Process Surv.
33. Slack A.Y. Blouin G.M. - Chem. Techn., 1971, N 1, p.32.

## Глава 2.

# Очистка природного газа от сернистых соединений.

Использование процессов конверсии природного газа в трубчатых печах под давлением и низкотемпературной конверсии оксида углерода вызывает необходимость очистки газа от сернистых соединений до их остаточного содержания менее 1 мг/нм<sup>3</sup>.

### Гидрирование серосодержащих соединений. Адсорбция сероводорода.

В качестве исходного сырья, используемого для получения синтез-газа посредством парового риформинга, могут применяться природный газ (в основном метан с несколькими процентами высококипящих углеводородов), легкий бензин (в основном бутан с некоторым количеством бутена и высококипящих углеводородов), легкие нефтяные дистилляты, которые содержат различные углеводороды, кипящие при 40+170 °С.

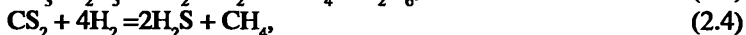
Тип и содержание соединений серы, находящихся в исходном сырье, зависят от температуры кипения и источника этого сырья. Природный газ содержит в основном сероводород плюс низкокипящие сульфиды или меркаптаны - такие, как метилмеркаптан и диметилсульфид, легкий бензин и подобные соединения с более высокой температурой кипения. Легкие нефтяные дистилляты содержат большое количество компонентов различных типов.

Сероочистка исходного сырья, которое также может содержать тиофены, осуществляется гидрогенолизом сероорганических компонентов до сероводорода, который затем химически сорбируется оксидом цинка.

Наиболее распространенными для процесса гидрирования сероорганических соединений являются катализаторы на основе железа, кобальта, никеля, молибдена, меди, цинка. Процесс гидрирования, протекающий при 350+400 °С, можно описать следующими реакциями:







Для очистки коксового, водяного и природного газов от сернистых соединений разработаны и внедрены в промышленность поглотители на активном оксиде цинка ГИАП-10 и ГИАП-10-2. Степень очистки газа поглотителями определяется характером сернистых соединений. По отношению к сероводороду, сероуглероду, сероокиси углерода и этилмеркаптану можно получить очистку на уровне чувствительности аналитических методов определения. Степень очистки газа снижается при наличии в газе тиофенов, сульфидов, дисульфидов и других.

В этом случае обессеривание на оксиде цинка целесообразно сочетать с каталитическим гидрированием органических сернистых соединений до сероводорода. В качестве катализаторов используют оксиды железа, хрома, никеля, кобальта, молибдена и других металлов.

Как сказано выше, наличие тиофена в газе снижает степень очистки. В связи с этим рассмотрим взаимодействие тиофена с водородом на сульфидированном кобальтмолибденовом катализаторе. Проблему взаимодействия водорода и тиофена методом термодесорбции изучали В.И.Ерофеев и И.В.Калечиц.

Тиофен и его производные принадлежат к наиболее трудно удаляемой при гидроочистке природного газа и нефтепродуктов группе сернистых соединений. В работах [1,2] по исследованию гидрогенолиза тиофена было показано, что разрыв связи C-S предшествует гидрогенизации. Согласно предложенной схеме реакции, основным промежуточным продуктом реакции является бутадиион, который затем гидрируется до бутенов и бутана [3-6].

Ерофеевым и Калечиц исследовались взаимодействие тиофена и водорода на сульфидированном кобальтмолибденовом (КМ) и промышленном алюмокобальтмолибденовом (АКМ) катализаторах.

Было выяснено, что на КМ катализаторе наблюдаются три высокотемпературные формы водорода. Был сделан вывод, что водород, десорбирующийся в первой форме, представляет собой, по-видимому, адсорбированный молекулярный или слабополяризованный водород. Водород, десорбирующийся при более высоких темпе-

ратурах, является, вероятно, атомарно-адсорбированным. Был сделан вывод, что на КМ и АКМ катализаторах при температуре адсорбции выше 473 К, водород может адсорбироваться в трех размерах: молекулярный, десорбирующийся с поверхности катализатора в интервале 323+523 К; атомарный, десорбирующийся в области 573+823 К. Водород, десорбирующийся с поверхности катализатора в режиме изотермической десорбции при 823 К, по-видимому, адсорбирован на атомах S катализатора с образованием групп SH, которые при десорбции могут давать сероводород.

При температуре адсорбции 473 К тиофен адсорбируется на КМ катализаторе в четырех формах с температурами 443 К (форма I), 683 К (форма II) и 823 К (форма III). Форма IV выходит в режиме изотермической десорбции при 873 К. Проведенные исследования указывают на то, что во всех формах тиофен адсорбируется в молекулярной форме.

Тиофен на поверхности сульфидированного АКМ катализатора адсорбируется в двух формах с температурами 423 К (форма I) и 753 К (форма II). Изменение степени заполнения поверхности катализатора не влияет на положение температуры для форм I и II, на основании чего можно сделать предположение о том, что тиофен адсорбируется на поверхности промышленного АКМ катализатора в молекулярной форме.

Наиболее подробно изучен и описан механизм гидрогенолиза тиофена на  $Al_2O_3$ - $MoO_3$  катализаторах в работе [3], где было показано, что первой стадией является адсорбция водорода на атомах кислорода  $Al_2O_3$ - $MoO_3$  катализатора с образованием OH- групп и анионных вакансий на поверхности катализатора. Тиофен адсорбируется на этих местах, образуя связь Mo-S, затем первый и второй атомы водорода от OH- группы перемещаются к адсорбированной молекуле тиофена и разрывают связь C-S. Бутадиен десорбируется и затем гидрируется на этих же или других местах.

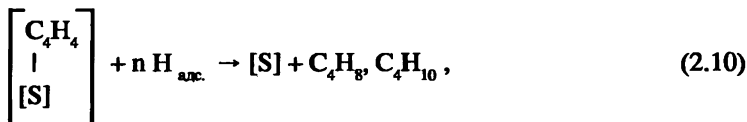
Описанная схема реакции гидрогенолиза тиофена была предложена для оксидного  $Al_2O_3$ - $MoO_3$  катализатора, в условиях реакции катализатор осерняется и восстанавливается, превращаясь в сульфид молибдена и различные восстановленные формы [7]. Образование OH-группы на поверхности катализатора в условиях реакции маловероятно или их концентрация настолько мала, что они не могут играть ведущую роль в реакции гидрогенолиза тиофена. Это тем более справедливо для  $Al_2O_3$ - $CoO$ - $MoO_3$  катализаторов, степень осернения которых в реакции гидрогенолиза тиофена состав-

ляет более 80 % и основными продуктами реакции являются бутан, цис-и транс-бутены [13].

Анализ экспериментальных данных по адсорбции водорода, тиюфена и тиюфена с предварительной адсорбцией водорода на КМ, АКМ катализаторах позволяет предположить следующую схему реакции гидрогенолиза тиюфена:



Водород адсорбируется на КМ и АКМ катализаторах довольно прочно. На основании этого можно предположить непосредственное участие водорода в каталитическом процессе:



где

[S] - ион серы катализатора,

X - свободная вакансия.

При высоких температурах реакции возможна десорбция групп SH с поверхности катализаторов. Образование SH-групп на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$  катализаторов отмечалось также в работе [8].

Таким образом, можно предположить, что в реакции гидрогенолиза тиюфена принимают участие высокотемпературные формы водорода. В присутствии носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отмечается взаимодействие  $\text{H}_2$  с тиюфеном на поверхности АКМ катализатора, что проявляется в более низких температурах десорбции продуктов гидрогенолиза тиюфена.

Тонкую очистку газа осуществляют в две или три ступени. В начале газ пропускают через слой цинкового поглотителя, затем подвергают каталитической очистке (кобальтмолибденовый, никельмолибденовый или палладиевый катализаторы) и далее очистке поглотителем на основе оксида цинка (трехступенчатая схема). Двух-

ступенчатая схема включает только гидрирование с последующим поглощением образовавшегося сероводорода. При каталитической очистке к газу добавляется водород или азотоводородная смесь до содержания 3÷10 % водорода.

В процессе сероочистки происходит также изменение состава газа. Замечено, что происходит частичное гидрирование диоксида углерода (на 60÷70 %), содержащегося в исходном газе в количестве 0,05÷0,2 % об. Высшие углеводороды гидрируются на кобальтмолибденовом катализаторе на 5÷15 %. На побочные реакции расходуется 0,3÷0,8 % об. водорода.

На начальной стадии работы катализаторов гидрирования оксиды металлов сульфидируются - происходит формирование контактов. При малом содержании серы в исходном газе процесс сульфидирования может затянуться, что может быть причиной протекания побочных реакций на катализаторе.

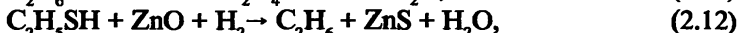
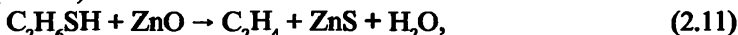
Замечено, что процесс гидрирования на кобальтмолибденовом катализаторе может происходить не полностью. На полноту гидрирования серы влияет присутствие значительного количества сероводорода в исходном газе.

При работе алюмокобальтмолибденового катализатора практически отсутствует синтез диэтилсульфида. На этом катализаторе конец выделения  $H_2O$  характеризуется образованием  $H_2S$ . Синтез диэтилсульфида является важной характеристикой работы хемосорбентов и катализаторов. Диэтилсульфид значительно хуже поглощается, чем этилмеркаптан. Наибольшими преимуществами обладают те хемосорбенты и катализаторы, которые подавляют реакции образования сульфида. Количество меркаптана, израсходованного на синтез диэтилсульфида, может служить мерой селективности хемосорбентов и катализаторов: чем больше меркаптана идет на эту реакцию, тем менее селективен хемосорбент или катализатор.

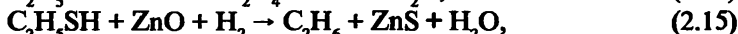
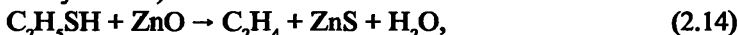
В хемосорбционно-каталитических процессах, протекающих на сернистых массах, можно выделить три стадии. На первой стадии (осернения) в основном протекают реакции между  $C_2H_5SH$  и оксидами металлов. Эта стадия характеризуется наличием в газовой фазе  $H_2O$ . Последняя стадия (катализ) протекает при полном осернении оксидов. В газовой фазе обнаружены  $C_2H_2SH$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $H_2S$  и  $(C_2H_5)_2S$ . Вторая стадия (промежуточная) характеризуется наличием в газовой фазе всех продуктов первой и третьей стадий.

Полученные данные позволяют предложить следующие схемы хемосорбционно-каталитических реакций, протекающих на каждой стадии.

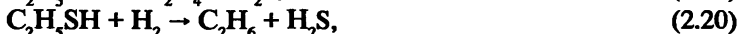
I (осернение):



II (промежуточная):



III (катализ):



Гидрирование происходит на катализаторе в сульфидированном состоянии. В процессе очистки сульфидирование начинается имеющимся в газе сероводородом и проходит полностью за счет выделяющегося при гидрировании  $\text{H}_2\text{S}$ . Процесс сульфидирования обратим при изменении соотношения водорода и сернистых соединений в реакционной смеси. Из катализаторов может выделяться сера. Давление ускоряет процесс гидрирования, и в промышленности процесс проводят при давлении  $(30+40) \cdot 10^5$  Па. Наибольшее распространение для процессов гидрирования получили кобальтмолибденовый и никельмолибденовый катализаторы. Это нанесенные катализаторы. Они содержат до 5% CoO и 15% MoO и до 10% NiO и 10% MoO<sub>3</sub>, соответственно.

Структура активного компонента катализаторов гидрообессеривания является в настоящее время одной из наиболее детально изученной в гетерогенном катализе. Это связано, прежде всего, с тем, что эта структура весьма специфична, и ее можно легко идентифицировать на фоне носителя и других неактивных в катализе структур. Убедительно показано, что независимо от дисперсности активный компонент кристаллизуется в структурном типе молибденита MoS<sub>2</sub>, в боковой грани одиночного пакета которого локализованы атомы Ni(Co). По данным [9] атомы Ni(Co) находятся в координации плоского квадрата, по [10-13] - квадратной пирамиды. Однако, как показано в [14], между этими точками зрения нет противоречия - координация плоского квадрата превращается в координацию квадратной пирамиды после адсорбции донорной молекулы,

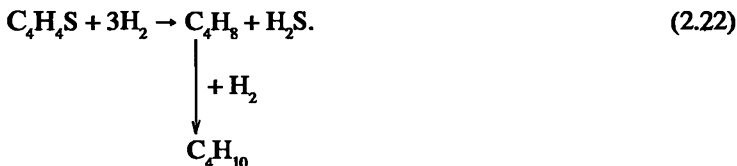
в частности  $H_2S$ , при этом атом металла выходит из плоскости квадрата по направлению к апиальному атому серы.

До недавнего времени в литературе существовала общепринятая концепция механизма реакции гидрогенолиза C-S- связи с участием этих катализаторов: активными центрами активации тиофена считались анионные вакансии  $MoS_2(WS_2)$ , тогда как атомам  $Ni(Co)$  отводилась роль промотора. Однако была выдвинута альтернативная гипотеза [14-18], согласно которой центрами активации молекулы тиофена являются атомы  $Ni(Co)$  в составе электронейтральной макромолекулы сульфидного биметаллического соединения (СБМС) - активного компонента этих катализаторов, тогда как активация молекул водорода протекает на терминальных атомах серы, ограничивающих данную макромолекулу. Показано [14-18], что реакция протекает по конкретному механизму без участия в катализе анионных вакансий активного компонента.

Однако, при изучении этой реакции всегда возникает вопрос, почему только две пары атомов металлов -  $Mo(W)$  с одной стороны и  $Ni(Co)$  с другой - в составе сульфидных катализаторов образуют высокоактивную композицию. В работе [18] рассматриваются каталитические системы, которые, как предполагается, кристаллизуются в структурном типе, аналогичном структуре активного компонента традиционных катализаторов гидрообессеривания.

В Институте катализа имени Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, были синтезированы [17-18] на поверхности  $SiO_2$  биметаллические сульфидные соединения, в составе которых один из атомов активного компонента традиционных катализаторов был заменен на атом металла первого переходного ряда или изменялся состав матрицы, стабилизирующей данную систему, при неизменной структуре активного компонента. Таким образом, были получены нанесенные на  $SiO_2$  сульфидные катализаторы ( $M''$ ,  $W$ ), где  $M''$ - ион металла первого переходного ряда и ( $Ni$ ,  $Nb$ ), ( $Ni$ ,  $Re$ ). Кроме того, были синтезированы массивные биметаллические катализаторы  $M''/WS_2$ . Подробные методики синтеза катализаторов приведены в [19,20].

Как показали исследования [20], в данных катализаторах структура активного компонента подобна таковой в традиционных сульфидных катализаторах. В результате реакции гидрогенолиза тиофена на этих катализаторах (за исключением ренийсодержащих катализаторов) [21,22] в составе продуктов реакции наблюдали  $H_2S$ , бутены и бутан. Реакция протекает согласно уравнению:



Как отмечалось [14-16], такое направление реакции не зависит от условий ее проведения, а является неотъемлемым свойством данных катализаторов. Проведенное в работе [23] детальное кинетическое исследование на промышленных Co, Mo- содержащих катализаторах подтверждает общность закономерностей протекания данной реакции для однотипных каталитических систем при условии стационарного уровня их активности.

В работе [18] однозначно указывается на определяющую роль ионов металла  $M''$  в активации молекулы тиофена: чем выше активность монометаллических сульфидных катализаторов, тем выше активность биметаллических, и наоборот. Активность сульфидных катализаторов Cu/SiO<sub>2</sub> существенно ниже, чем сульфидных катализаторов W/SiO<sub>2</sub>. При добавлении Cu к W наблюдается неаддитивное понижение активности биметаллических катализаторов. Как показывает [18], рассмотрение основных закономерностей протекания реакции гидрогенолиза тиофена на структурных аналогах активного компонента традиционных катализаторов гидрообессеривания позволяет выделить следующие закономерности:

- несмотря на невысокий уровень каталитической активности, реакция характеризуется низкими значениями энергии активации;
- в продуктах реакции в газовой фазе отсутствуют возможные интермедиаты.

Гидрирование применяют в тех случаях, когда в газе присутствуют соединения, недостаточно полно удаляемые с помощью одних поглотителей. К таким соединениям относятся сероуглерод, тиофен и дисульфиды. Гидрирование тиофенов происходит труднее, чем остальных сернистых соединений. А в ряду тиофеновых соединений существует следующая зависимость: тетрагидротиофены гидрируются легче, чем 1,2-дигидротиофены, а последний - легче тиофена [24]. Способность индивидуальных соединений серы к реакции гидрирования увеличивается в следующей последовательности: тиофен, меркаптаны жирного ряда, сероуглерод, меркаптаны бензольного ряда, сероокись углерода.

Процесс гидрирования проводится обычно при температуре 300+400 °С, объемной скорости 1000+5000 ч<sup>-1</sup> и давлении  $0,98 \cdot 10^5 \div 39,2 \cdot 10^5$  Па. Условия конверсии сернистых соединений в производстве аммиака аналогичны условиям проведения процесса конверсии оксида углерода на железохромовом катализаторе.

Процесс гидрирования достаточно сложен. Предполагается [24], что он протекает через ряд промежуточных стадий с образованием побочных продуктов. Первоначально происходит гидрирование до меркаптана, который затем превращается в сероводород. Реакция гидрирования метилмеркаптана на алюмокобальтмолибденовом катализаторе протекает в двух направлениях: 1) гидрирование с образованием метана и сероводорода; 2) диспропорционирование с образованием диметилсульфида и сероводорода.

Помимо указанных выше двух стадий протекает еще и гидрогенолиз с образованием этилена и сероводорода. В присутствии кобальтмолибденового катализатора гидрогенолиз сероорганических соединений происходит в широком диапазоне температур и давлений. В основном реакция гидрогенолиза осуществляется с целью конверсии сероорганических соединений в сероводород, который затем легко удаляется путем либо физической отмывки (как в гидроочистке), либо химической адсорбцией.

Катализаторы гидрирования обычно стойки к образованию углерода. Обычная скорость образования углерода на большинстве промышленных катализаторах составляет в рабочих условиях около 1,2 г углерода в час на 1 кг катализатора. Некоторое отложение углерода имеет место на всех катализаторах гидрирования. При этом обычно проводят регенерацию катализаторов паром или водородом. Особенно заметно отложение углерода при одновременном применении низкого давления и высокой температуры.

Как указано выше, катализатор в основном состоит из смеси оксида кобальта и оксида молибдена, нанесенных на оксид алюминия, обладающий развитой поверхностью. Оксид кобальта, оксид молибдена и другие оксиды переходных металлов, взятые отдельно, обладают активностью в процессе гидрогенолиза сероорганических соединений. Но максимум активности проявляет указанная выше смесь.

Свежеприготовленный катализатор состоит из  $Al_2O_3$ ,  $CoAl_2O_4$ ,  $CoO$ ,  $MoO_3$ ,  $CoMoO_4$  и сложные кобальтмолибденовые оксиды. Катализатор, загружаемый обычно в оксидной форме, проявляет активность в реакции гидрогенолиза, но оптимум активности не дости-



гается до тех пор, пока катализатор не просульфидируется. Сульфидированный катализатор состоит из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (неактивен),  $\text{Co}_3\text{S}_8$  (слабо активен),  $\text{MoS}_2$  (умеренно активен) плюс некоторое количество  $\text{MoO}_3$ . Можно предположить, что активный катализатор представляет собой  $\text{MoS}_2$ , промотированный невосстанавливающимся оксидом кобальта.

В обычных условиях эксплуатации катализатор адсорбирует 1+3 % серы прежде, чем будет достигнуто равновесие. Действительное содержание серы определяется соотношением парциальных давлений сероводорода и водорода, находящихся в контакте на катализаторе.

Скорость сероочистки возрастает с увеличением парциального давления водорода. Правильнее и полнее сказать, скорость сероочистки возрастает с увеличением общего давления в степени от 0,5 до 0,6 [25]. Энергия активации составляет 10+13 ккал/моль. В условиях работы заводских установок скорость реакций сероочистки определяется внутридиффузионным торможением. При применении для гидрирования азотоводородной смеси в газе должно быть не более 5 % оксидов углерода.

Предельно допустимая концентрация для оксида и диоксида углерода устанавливается вследствие двух факторов. Во-первых, оксиды углерода адсорбируются на кислотных точках, и, следовательно, могут сдвигать скорость сероочистки. Во-вторых, оксиды углерода метанируются с выделением тепла на кобальтмолибденовом катализаторе при температурах более 300 °С, а также уменьшают парциальное давление водорода, что приводит к снижению скорости сероочистки. Допускается концентрация 3,5 % об. СО и 1,5 % об.  $\text{CO}_2$  / на объем водорода в газе.

Аммиак снижает скорость сероочистки вследствие адсорбции на кислотных точках. Для большинства условий работы катализаторов гидрирования предельное содержание аммиака в гидрирующем газе не должно превышать 100 ppm.

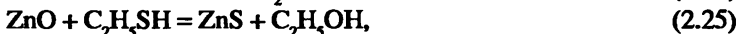
При дезактивации катализатора вследствие зауглераживания возможна его регенерация воздухом при температуре 400+450 °С, а также как указано выше.

Пробег кобальтмолибденовых катализаторов при оптимальных условиях эксплуатации составляет три-пять лет. Повышение температуры до 450 °С и более значительно ускоряет зауглераживание катализатора. Соединения мышьяка, ртути, фосфора и натрия являются ядами для катализатора. Непредельные соединения в при-

родном газе способствуют зауглераживанию катализатора. Рекомендуется увеличивать содержание водорода на гидрирование.

### Тонкая очистка газов от сероорганических соединений на активных поглотителях.

Одним из методов очистки газов от серосодержащих примесей является хемосорбция, основанная на непосредственном связывании сероорганических соединений при 200+400 °С твердыми поглотителями. Поглощение сероорганических соединений оксидом цинка может быть описано следующими уравнениями:



Если в качестве адсорбента используется оксид железа, то можно тоже записать реакции, которые при этом происходят. Свежий оксид железа состоит в основном из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который в присутствии водорода при температуре выше 175 °С превращается в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :



Термодинамические расчеты показывают, что реакции поглощения сероорганических соединений оксидом цинка при 400+500 °С практически необратимы, следовательно, возможна полная очистка газа от этих соединений. Как оксид цинка, так и продукт реакции - сульфид цинка в восстановительной атмосфере очищаемого газа при температуре до 400+500 °С вполне стабильны.

Очищаемые газы почти всегда содержат диоксид углерода, однако взаимодействие его с оксидом цинка не происходит, так как уже при 200 °С равновесное давление  $\text{CO}_2$  над углекислым цинком составляет  $21,6 \cdot 10^5$  Па.

В условиях очистки нежелательны реакции восстановления оксида цинка и сульфидов цинка компонентами очищенного газа. Значения констант равновесия этих реакций (от  $1,5 \cdot 10^{-11}$  до  $3,4 \cdot 10^{-7}$ ) и экспериментальные данные подтверждают, что восстановления  $\text{ZnO}$  и  $\text{ZnS}$  в рабочем интервале температур не происходит.

## Принципы технологии очистки газа от сернистых соединений.

Сжатый в компрессоре природного газа поз.102-Ж (рис.2.1) природный газ с давлением примерно  $43 \text{ кг/см}^2$  поступает в огневой подогреватель поз.103-В, где подогревается до температуры примерно  $371+390^\circ\text{C}$ . Давление природного газа в системе сероочистки регулируется путем изменения оборотов паровой турбины поз.107-ЖТ, служащей приводом компрессора поз.102-Ж. Температура газа на выходе из подогревателя регулируется подачей топливного газа на горелки подогревателя.

Нагретый природный газ поступает в верхнюю часть реактора гидрирования поз.101-Д. Аппарат загружен кобальтмолибденовым катализатором в количестве примерно  $34 \text{ м}^3$ . Катализатор способен уменьшить содержание органической серы в природном газе с  $55 \text{ мг/м}^3$ . На гидрирование должен подаваться водород не меньше чем 0,125 моля на моль природного газа. Обычно поддерживают содержание водорода в природном газе  $10+11\%$ . При нагрузке по природному газу  $38000 \text{ нм}^3/\text{ч}$  на нагнетании компрессора поз.102-Ж количество подаваемого водорода составляет  $4000+4500 \text{ нм}^3/\text{ч}$ .

Реактор гидросероочистки работает в температурных пределах  $371+399^\circ\text{C}$  и давлении примерно  $41 \text{ кг/см}^2$ . Катализатор обычно должен выдерживать рабочий пробег 4-5 лет. Реактор поз.101-Д рассчитан на максимальную температуру  $454^\circ\text{C}$ .

Катализатор обычно активен при температуре от  $300^\circ\text{C}$  до максимум  $400^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах может происходить гидрокрекинг тяжелых составляющих природного газа.

Водород на гидрирование подается в природный газ до того, пока температура не достигнет  $350^\circ\text{C}$ . Обычно дозировку водорода начинают при температуре  $250^\circ\text{C}$  на выходе из огневого подогревателя. Скорость дозировки водорода поддерживается  $2\%$  в час. При разогреве катализатора разность температуры природного газа, выходящего из подогревателя и верхнего слоя катализатора, не должна превышать  $100^\circ\text{C}$ . Скорость разогрева катализатора от температуры окружающей среды до  $100^\circ\text{C}$  должна составлять  $30+50^\circ\text{C}$  в час. При подъеме температуры до  $150^\circ\text{C}$  скорость разогрева снижают до  $20+25^\circ\text{C}$  в час, это делается для удаления влаги из катализатора. До рабочей температуры, которая на выходе из слоя катализатора составляет обычно  $350^\circ\text{C}$ , скорость разогрева поддерживают  $50^\circ\text{C}$  в час.

Катализатор становится полностью активным при сульфидировании его серой, содержащейся в природном газе.

При самом тщательном и скрупулезном отношении к ведению технологического режима при длительной эксплуатации на внутренней поверхности змеевиков подогрева технологического газа происходит отложение продуктов разложения тяжелых составляющих природного газа. В эксплуатации принято говорить - выпадает сажа. В результате ухудшается теплообмен, что ведет к перерасходу топливного газа и возможному прогару теплообменных поверхностей. Поэтому рекомендуется производить очистку внутренней поверхности змеевиков подогревателя поз.103-В острым паром. Обычно это необходимо производить на больших остановочных ремонтах.

Кобальтмолибденовый катализатор в процессе эксплуатации стареет и теряет свою активность. Поры катализатора забиваются пылью и отложениями углеродистого материала. Катализатор регенерируют посредством регулируемого окисления углеродистых отложений в токе водяного пара или азота, в который дозируется кислород. Максимальная температура при этом не должна превышать 510 °С, так как при более высокой температуре может произойти потеря механической прочности катализатора и потеря площади активной поверхности. О ходе регенерации катализатора судят по срабатыванию кислорода в этом процессе. Анализируют периодически содержание кислорода в паре или азоте на входе в реактор или выходе из реактора. Понижение содержания кислорода на выходе из реактора вместе с ростом температуры говорит о том, что процесс регенерации происходит. При стабилизации температуры и содержания кислорода на входе и выходе из реактора, можно считать, что процесс регенерации закончен. Аппарат продувается азотом и готов к дальнейшей работе.

Смесь природного газа и сероводорода, выходящая из реактора гидрирования поз.101-D, поступает на два адсорбера поз.102-ДА/ДВ, заполненных поглотителем из оксида цинка. Оба реактора содержат приблизительно по 32 м<sup>3</sup> поглотителя. Этот поглотитель удаляет сероводород и небольшие количества сернистых соединений из потока природного газа. Общее содержание серы на выходе из сероочистки составляет не более 0,5 мг/м<sup>3</sup>. Во время процесса очистки оксид цинка превращается в сернистый цинк. Поглотитель используют, пока содержание серы в нем не достигнет примерно 18 % по весу. На практике, поэтому, очень важно знать время загрузки поглотителя, его количество и среднее содержание сернис-

тых соединений в природном газе. Регулярный подсчет количества поглощенной серы позволит избежать неприятных моментов, связанных с «проскоком» серы через сероочистку.

Поглотитель из оксида цинка довольно прочный, но если через него будет проходить смесь природного газа с паром (в случае сатурации газа перед сероочисткой), необходимо принимать меры к тому, чтобы температура катализатора была выше точки росы водяного пара. В противном случае будет происходить размывание поглотителя, слипание таблеток поглотителя и, в результате, выход его из строя.

Подавать один водяной пар на оксид цинка нельзя, так как это ведет к спеканию металлического компонента катализатора. Здесь спеканием называется частичное расплавление металлических кристаллов в восстановленном состоянии, которые образуют агломерат. При этом площадь поверхности активного компонента поглотителя резко уменьшается и поверхность металла теряется. В конечном результате поглотитель дезактивируется.

При перегрузке катализатора гидрирования АКМ и поглотителя ГИАП-10-2а (если он применяется вместо чистого поглотителя из оксида цинка) необходимо учитывать, что в восстановленном состоянии они пиррофорны. Окисление их сопровождается большим выделением тепла. Поэтому при перегрузках, длительных остановках, вскрытии реакторов сероочистки во время ремонта эти катализаторы необходимо запассивировать. Пассивация проводится либо кислородом воздуха, дозируемого в азот, либо паровоздушной смесью.

Окисление паровоздушной смесью целесообразно проводить при выгрузке отработанной массы. В тех случаях, когда катализаторы требуется сохранить, использование водяного пара не допускается из-за возможного растрескивания катализатора гидрирования и уменьшения прочности поглотителя. Катализаторы сероочистки окисляют паровоздушной смесью после охлаждения реакторов до 200 °С. Пар подается с объемной скоростью 800+1000 ч<sup>-1</sup>. Для окисления в пар дозируется воздух и получается смесь с концентрацией кислорода 0,5+1,0 %, что может сопровождаться повышением температуры на 50+60 °С. По мере снижения температуры необходимо увеличивать подачу воздуха, поддерживать температуру в аппарате на уровне 250+260 °С. Постепенно увеличивая расход воздуха, уменьшают расход пара. Процесс окисления заканчивается с прекращением подъема температуры и при полной замене пара воздухом.

Окисление азотовоздушной смесью более сложная и длительная операция, чем окисление паровоздушной смесью. Однако, в этом случае сохраняется возможность повторного использования катализатора. Процесс проводится после охлаждения реакторов до температуры ниже 40 °С и снижении давления в системе до 12 атм.

Первоначально в реактор подается чистый азот, затем технический азот, содержание кислорода в котором не превышает 2 %. Если температура не повышается, чистый азот заменяют полностью техническим. Объемная скорость азота равна 300+600 ч<sup>-1</sup>. Вначале подается 0,5+3,0 % воздуха от объема азота. Окисление катализатора контролируется по содержанию кислорода в газе на входе и на выходе из аппарата, т.е. контролируется срабатывание кислорода. Также контролируется изменение температуры в слоях катализатора. Содержание воздуха может быть увеличено на 3÷5 % в час от объема азота, если температура в слоях катализатора не превышает 230+250 °С. По окончании окисления, о чем свидетельствует прекращение роста температуры и равенство входной и выходной концентрации кислорода (кислород не срабатывается), катализатор охлаждается в потоке воздуха.

В случае повышения температуры в слоях катализатора в процессе окисления до 250 °С воздух полностью заменяется техническим азотом, а при увеличении роста ее до 300 °С переходят на чистый азот. После падения температуры до 180+200 °С процесс окисления осторожно повторяют.

Иногда в качестве поглотителя применяют не чистый оксид цинка, а в смеси с некоторым содержанием оксида меди. Такие поглотители нуждаются в восстановлении.

Рассмотрим восстановление таких поглотителей на примере поглотителя ГИАП-10-2а.

Поглотитель ГИАП-10-2а содержит в своем составе 10 % оксида меди, который при восстановлении превращается в металлическую медь. В связи с тем, что при восстановлении не допускается повышения температуры в слое катализатора более 300 °С, необходимо строго поддерживать баланс тепла, выделяющегося в этой реакции. Катализатор восстанавливается частично в направлении увеличения газового потока. Зона восстановления постепенно передвигается в глубину слоя. В качестве восстановителя используется водород.

Катализатор гидрирования (АКМ) и поглотитель ГИАП-10а не восстанавливаются.

Ниже описан порядок операций разогрева, восстановления катализатора типа ГИАП-10-2а и выхода на нормальный технологический режим стадии сероочистки.

Разогрев начинается после установления расхода природного газа, составляющего не менее 25 % от полной нагрузки, при давлении 12+20 ати. Его ведут со скоростью, не превышающей 10+20 °С в час. В это время увеличивают подачу газа и постепенно доводят его до 50 % от проектной величины.

После достижения в реакторах с поглотителем 270+280 °С следует сделать выдержку не менее 3 часов для выравнивания температуры по всей сероочистой массе.

Восстановление начинается при подаче водорода в исходный газ (0,5+1,0 %) с азотоводородной смесью. Концентрацию водорода регулируют при сбросе газа на свечу после подогревателя. Содержание водорода определяют хроматографическим методом. При установленной концентрации газ направляют в аппарат с поглотителем.

В течение 3 часов содержание водорода следует довести до 2 об. % при температуре не выше 290 °С и выдержать эту концентрацию до полного прекращения реакции. Затем концентрацию водорода доводят до 4 % об. и выдерживают. Концентрацию водорода увеличивают до 10,7 % об. со скоростью, не превышающую 2 % об. в час, и выдерживают не менее 4 часов. О ходе восстановления судят по концентрации водорода на входе в аппараты сероочистки и выходе из них, а также по температуре поглотителя. Необходимо внимательно следить, чтобы температура при восстановлении нигде не превышала 300 °С. В случае превышения температуры более 300 °С подачу водорода следует немедленно прекратить, а при дальнейшем подъеме ее сбросить газ на свечу после подогревателя.

После завершения восстановления необходимо постепенно поднимать нагрузку по природному газу до проектной величины и соответственно увеличить подачу азотоводородной смеси. Указанные условия без повышения температуры поддерживают в течение 6 часов.

Затем температуру в реакторах поднимают до 370 °С со скоростью 15+20 °С в час и переходят на нормальный технологический режим. При достижении 370 °С контролируется содержание сернистых соединений на входе в установку и выходе из нее. Установка сероочистки считается выведенной на нормальный технологический режим при уменьшении содержания сернистых соединений после нее до 0,5 мг серы/нм<sup>3</sup> газа.



Оба реактора сероочистки могут работать как последовательно, так и параллельно (рис.2.1). Нормальное рабочее положение реакторов - последовательное включение. Предусмотрен контроль содержания серосодержащих соединений после каждого реактора. При увеличении содержания серы в газе на входе в агрегат до 80 мг/нм<sup>3</sup> усиливается аналитический контроль за стадией сероочистки. По анализу и по расчету количества поглощенной серы определяется аппарат, нуждающийся в замене поглотителя. Этот аппарат отключается от технологической линии, отглушается заглушками и перегружается. После перегрузки реактор разогревают до 180+200 °С природным газом со сбросом на факельную установку через местную свечу реактора и включают в работу (обычно вторым по ходу газа).

### **Очистка природного газа от сернистых соединений на цеолитах. Некоторые сведения о цеолитах.**

Для глубокой осушки, тонкой очистки, разделения веществ в газовых и жидких фазах в современной сорбционной технике применяются пористые адсорбенты. По признаку размера пор, который может быть выражен отношением эффективного радиуса пор  $r_n$  к среднему радиусу адсорбируемых молекул  $r$ , пористые адсорбенты могут быть разделены на две группы: относительно крупнопористые адсорбенты и микропористые адсорбенты.

Для адсорбентов первой группы относительные размеры пор,  $l = r_n / r$  обычно больше 7+10. К этой группе принадлежат силикагели, крупнопористые стекла, обезвоженные гели гидратов оксидов металлов и большинство природных адсорбентов. Характерной особенностью непористых или относительно крупнопористых адсорбентов является физическая реальность понятия поверхности адсорбента. Первичный адсорбционный процесс в случае паров обычно сводится к заполнению поверхности с образованием адсорбционных слоев. Благодаря значительному размеру пор собственно адсорбция на относительно крупнопористых адсорбентах в большинстве случаев может рассматриваться как происходящая в неограниченном стенками пор адсорбционном пространстве.

Для микропористых адсорбентов относительные размеры пор или полостей  $l$  выражаются немногими единицами и обычно не превышают трех. К этой группе адсорбентов принадлежат активные угли, цеолиты и мелкопористые стекла. Для микропористых адсор-



бентов характерно влияние микропор на энергию адсорбционного взаимодействия, в особенности связанного проявления дисперсионных сил. Адсорбция на этой разновидности адсорбентов происходит в ограниченном объеме адсорбционного пространства, и его заполнение является результатом протекания первичного адсорбционного процесса. Представление о поверхности микропористых адсорбентов теряет физический смысл. Дополнительная особенность микропористых адсорбентов заключается в проявлении молекулярно-ситового действия в тех случаях, когда размеры входов в микропоры или полости адсорбентов существенно меньше размеров самих микропор.

Цеолиты получают путем гидротермального синтеза в виде кристаллов с размерами порядка микрона. В полностью гидратированном виде они представляют собой сплошные твердые тела. Благодаря жестким алюмосиликатным скелетам цеолитов, практически не изменяющимся в результате дегидратации, после удаления воды образуются пористые кристаллы. В цеолитах типа А имеются большие полости с диаметрами 11,4 Å и окнами размером 6,6 Å и 2,5 Å. Цеолиты типа X, помимо аналогичных малых полостей, имеют несколько большие полости с окнами диаметром 8-9 Å [26].

В первичную пористую структуру цеолитов могут проникать и заполнять полости, т.е. адсорбироваться, молекулы только тех веществ, которые в соответствии со своими размерами, определяемыми «критическим диаметром» молекул, могут проходить через окна внутрь полостей цеолитов. Фактически диаметры окон не строго совпадают со значением диаметров по рентгеноструктурным данным; они зависят также от природы ионообменного катиона (обычно Na или Ca) в алюмосиликатном скелете цеолита.

В технике цеолиты типа А и X в Na- и Ca- ионообменных формах, т.е. NaA, CaA, CaX и NaX (цеолиты расположены в порядке возрастающих эффективных размеров окон) обычно применяют в виде гранул, таблеток или шариков, состоящих из кристаллических порошков цеолита и добавок связующих веществ (10+15 %). Гранулы представляют собой вторичные образования, состоящие из контактирующих кристалликов, зазоры или промежутки между которыми образуют вторичную пористую структуру гранул. Объем вторичных пор определяют кажущуюся плотность гранул или массу единицы объема их слоя, т.е. в конечном итоге адсорбционные свойства единицы объема слоя гранул цеолита.

Адсорбция в первичной пористой структуре гранул очень селективна из-за молекулярно-ситового действия, в то время как адсорбция на внешней поверхности кристалликов цеолитов, т.е. во вторичной пористой структуре, не является селективной. Однако удельная поверхность вторичных пор обычно не превышает  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ , и в большинстве случаев неселективная составляющая адсорбции не имеет практического значения.

В зависимости от условий применения адсорбентов (стационарные или движущиеся слои) гранулы, таблетки или шарики цеолитов должны обладать той или иной механической прочностью. Требования к механическим свойствам гранул, таблеток или шариков цеолитов, предназначенных для применения только в стационарных слоях, менее жесткие [27].

### Адсорбционная очистка природного газа.

Адсорбционные способы очистки природного газа от сернистых соединений основаны на их обратимой сорбции цеолитами с их последующей регенерацией. Регенерация может проводиться с помощью пара, воздуха, очищенного газа или других носителей при повышенной температуре, обычно  $100\div 350^\circ\text{C}$ .

В качестве адсорбентов для тонкой очистки газов от сероводорода и сероорганических соединений эффективно используются молекулярные сита-цеолиты.

В качестве эффективного адсорбента применяется цеолит NaX. Полная адсорбционная емкость цеолита NaX при  $25^\circ\text{C}$  составляет по сероводороду -  $165 \text{ г/л}$ , по этилмеркаптану -  $190 \text{ г/л}$  [28].

Техническая характеристика цеолита марки NaX :

насыпная плотность, $\text{кг/м}^3$ , не менее	- 600,0
механическая прочность, МПа, не менее	- 4,9
влагоемкость в динамических условиях, $\text{мг/см}^3$ (на $d_{\text{cp}}$ ), не менее	
$4,5 \pm 0,5 \text{ мм}$	- 95,0
$3,6 \pm 0,4 \text{ мм}$	- 100,0
$2,0 \pm 0,2 \text{ мм}$	- 105,0
потери при прокаливании, %, не более	- 5,0

Высокая эффективность очистки природного газа от сернистых соединений на цеолитах NaX (ТУ 38-10281-75) достигнута в промышленности. Этим методом в зависимости от схемы и условий проведения процесса может быть достигнута практически любая сте-

пень очистки, включая достижения остаточного содержания  $\text{H}_2\text{S}$  менее  $0,5 \text{ мг/м}^3$ .

На рисунке 2.2 представлен один из вариантов схем установки сероочистки с применением цеолитов. Природный газ из газопровода последовательно проходит при температуре окружающей среды и под давлением аппараты грубой очистки 1 (до остаточного содержания серы  $20+50 \text{ мг/м}^3$ ) и тонкой очистки 2 (до остаточного содержания серы  $0,5+5 \text{ мг/м}^3$ ).

При достижении предельного насыщения аппараты останавливают на регенерацию (реактор 3). Регенерацию проводят частью очищенного газа –  $5+20 \%$  об. при температуре  $250+350 \text{ }^\circ\text{C}$ . При завершении регенерации аппараты охлаждаются очищенным газом и включаются в работу. Характерные условия работы цеолитной сероочистки:

	Адсорбция	Регенерация
Рекомендуемое число аппаратов	2 ÷ 4	
Объемная скорость, $\text{ч}^{-1}$	500 ÷ 2500	100 ÷ 400
Температура, $^\circ\text{C}$	окруж.среда (не более $60 \text{ }^\circ\text{C}$ )	250 ÷ 350
Давление, МПа	0,2 ÷ 6,0	0,1 ÷ 0,3
Сероемкость цеолита в процессе насыщения, %, не менее	1	-
Концентрация сернистых соединений (S) в газах регенерации, $\text{г/м}^3$		
средняя	-	1 ÷ 5
пиковая (по опыту эксплуатации)	-	5 ÷ 25

Достоинствами метода являются:

- 1) возможность достижения высокой производительности при большей начальной концентрации сернистых соединений;
- 2) очистка при температуре окружающей среды;
- 3) высокая экономичность.

К основным недостаткам относится наличие вредных примесей в газах регенерации, что затрудняет их регенерацию и требует специальных методов выделения из них серы [28].

### Гидрирование гомологов метана на стадии сероочистки природного газа.

Как известно, катализаторы эндотермического риформинга проявляют большую чувствительность к повышению углеродного

эквивалента и содержанию примесей серы.

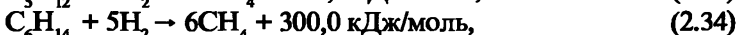
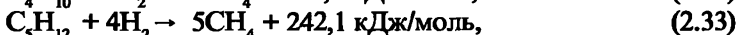
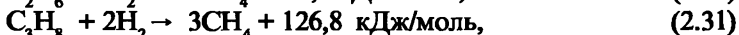
В природном газе различных модификаций отношение C/H колеблется в пределах 3,01 до 3,64. Повышение содержания гомологов метана в природном газе уменьшает содержание водорода в сырье и сокращает срок службы катализатора.

В общем виде реакцию каталитического деструктивного гидрирования парафиновых и нафтеновых углеводородов можно записать в виде:



Гидрирование высших гомологов метана проводят на никелевом катализаторе в среде водорода при 573+623 К.

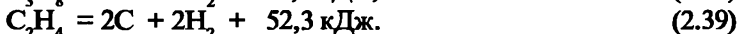
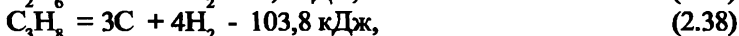
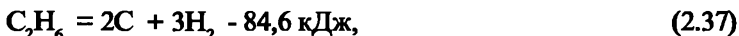
Реакции гидрирования можно записать в виде:



При полном гидрировании объем расходуемого водорода составляет 10+12 % общего объема очищенного газа.

При взаимодействии гомологов метана с водяным паром имеется термодинамическая возможность выпадения углерода.

Реакции термического разложения этана, пропана и этилена могут быть описаны уравнениями:



Чем больше в природном газе содержится гомологов метана с большим числом углеродных атомов, тем больше возможность выпадения углерода. При конверсии ненасыщенных углеводородов с водяным паром возможность выпадения углерода больше, чем при конверсии насыщенных углеводородов с тем же числом атомов углерода, особенно при низких температурах [29]

Известно два способа каталитической очистки природного газа от гомологов метана: деструктивное гидрирование (рассмотрено выше) и паровая конверсия с применением водорода и водяного пара в качестве очищающих агентов. Как известно, эти способы основаны на следующих химических реакциях, осуществляемых в присутствии никелевых катализаторов:



Недостатком первого способа является необходимость расходования дорогостоящего водорода и значительная экзотермичность реакции, приводящая к перегревам и выходу из строя применяемого катализатора. Недостатком второго способа - наличие в очищенном газе небольшого количества диоксида углерода, что в некоторых случаях нежелательно. Эти недостатки усугубляются, если содержание гомологов метана в природном газе достигает 10 % и более.

Представляет интерес совмещение указанных процессов, т.е. проведение очистки природного газа от гомологов метана по приведенным выше двум реакциям с применением двух очищающих агентов: водорода и водяного пара. Это поможет устранить отмеченные недостатки обоих процессов, поскольку, с одной стороны, снизится расход водорода на очистку и будет исключен перегрев катализатора, а с другой - уменьшится содержание диоксида углерода в очищенном газе.

Технологическая необходимость гидрирования гомологов метана определяется в основном двумя причинами:

- 1) уменьшение энергозатрат на стадии первичного риформинга (уменьшение потребления топливного газа);
- 2) предотвращение возможности выпадения сажи на катализаторе в трубах печи первичного риформинга.

Имеет смысл после адсорберов с цинковым поглотителем устанавливать реактор с катализатором, скажем НКМ-1. Температурные условия и давления позволяют это сделать.

## **Поисковые исследования по повышению калорийности природного газа, поступающего на стадию гидрирования, за счет снижения концентрации гомологов метана.**

В природном газе, поступающем в агрегаты крупнотоннажного производства аммиака «Концерн Стирол», содержится до 5 % гомологов метана.

Из литературы известно, что при взаимодействии гомологов метана с водяным паром возможно выделение углерода, отлагающегося на поверхности катализатора [29]. Чем больше углеродных атомов содержится в углеводороде, тем больше возможность выпадения углерода. Поэтому для предупреждения образования элементарного углерода на поверхности никелевого катализатора необходимо увеличить расход водяного пара в печь первичного риформинга.

Из литературы [28,29] известно, что конверсия этана, пропана, бутана водяным паром на никелевом катализаторе при температуре 600 °С и выше протекает только до метана. Из этого следует, что присутствие гомологов метана в газе, поступающем на паровую конверсию, приводит к повышению содержания метана в газе на выходе из первичного риформинга. При этом для обеспечения регламентного содержания остаточного содержания метана в газе на выходе из ППР необходимо повышать соотношение пар:газ на входе в печь, что связано с увеличением энергозатрат на единицу продукции.

В связи с этим представляет интерес провести исследования в два этапа:

- I этап - гидрирование гомологов метана, содержащихся в природном газе;
- II этап - влияние гомологов метана на эффективность паровой конверсии метана.

В данной работе описаны исследования, проведенные по I этапу.

Работа проводилась на лабораторной установке, состоящей из кварцевой трубки диаметром 20 мм, длиной 400 мм, в которую загружали 50 мл катализатора. Кварцевую трубку с катализатором помещали в трубчатую электропечь таким образом, чтобы катализатор находился в центральной части печи.

Гидрирование гомологов метана проводили при температуре 270÷370 °С на свежем, предварительно восстановленном, никелевом катализаторе метанирования марки НКМ-1.

Восстановление катализатора проводили приготовленной азотоводородной смесью при начальном содержании водорода в ней 14% и температуре на входе в реактор 250 °С. Азотоводородную смесь готовили в 20 литровом аспираторе. По мере восстановления катализатора водород срабатывался и температура в зоне катализатора повышалась до 350 °С со скоростью 30-40 °С в час.

Восстановление катализатора заканчивали при равном содержании водорода в АВС на входе и выходе из реактора - 37,4 %.

По окончании восстановления катализатора установку продули азотом и приступили к гидрированию гомологов метана.

Для гидрирования гомологов очищенный от сернистых соединений природный газ отбирали в 20 литровые аспираторы и подавали на катализатор в реактор.

Гидрирование на катализаторе НКМ-1 проводили при температуре 270+370 °С, объемной скорости 451+3060 ч<sup>-1</sup>, линейной – 23+156 л/ч при 20+25 % избытке водорода в исходном природном газе относительно содержания в нем гомологов метана.

В процессе гидрирования газ на входе и выходе из реактора анализировали на содержание в нем: метана, гомологов метана, азота, СО<sub>2</sub>, аргона, водорода. Полученные данные приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что при объемной скорости природного газа 451+1725 ч<sup>-1</sup>, температуре в зоне катализатора 300+370 °С, содержании в исходном газе водорода - 8,1+8,7 %, суммарном содержании гомологов C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> - 3,52÷4,31 % в газе на выходе из реактора гомологи отсутствовали, содержание метана возросло до 86,14+89,6 % и в среднем составляло 87,76 % против 79,54 % CH<sub>4</sub> в исходном газе.

С увеличением объемной скорости газа до 2058+3060 ч<sup>-1</sup> при температуре в зоне катализа 270+300 °С имело место присутствие 0,01+0,02 % пропана в газе на выходе из реактора.

Из приведенных данных видно, что оптимальным режимом гидрирования гомологов метана на катализаторе НКМ-1 является объемная скорость 1700 ч<sup>-1</sup>, температура до 370 °С, что соответствует режиму работы узла сероочистки агрегатов крупнотоннажного производства аммиака.

### **Сатурация природного газа.**

Для повышения общей эффективности работы агрегатов аммиака необходимо утилизировать низкопотенциальное тепло. Ути-

лизировать такое тепло можно, если применять сатурацию природного газа. Сатуратор может быть установлен как до стадии горячей сероочистки, так и после нее, непосредственно перед подачей газа на конверсию. Технологическая схема при этом меняется незначительно.

Если сатуратор природного газа установлен после стадии горячей сероочистки, то прежде чем исходный газ подать в аппараты сероочистки, его необходимо подогреть до температуры 290+399 °С. Такая температура определяется присутствием в природном газе органической серы с одной стороны и оптимальными размерами аппаратов сероочистки - с другой стороны. При температуре 399 °С оксид цинка поглощает около 20 % вес. серы. Поглощение серы снижается до 11 % при температуре газа 204 °С и до 5 % при температуре 38 °С. При снижении рабочих температур требуемый объем катализатора для процесса сможет значительно вырасти при том же сроке службы катализатора.

Нормальные температуры, при которых происходит сероочистка, слишком высоки для утилизации низкопотенциального тепла. Температуру необходимо понизить до такого уровня, чтобы можно было охлаждать дымовые газы, выходящие из трубчатой печи, или отработанные газы отделения конверсии СО. Достичь этого можно, установив «поперечный теплообменник», в котором исходный газ будет подогреваться за счет тепла горячего очищенного от серы газа. Затем этот газ охлаждают до температуры 121+204 °С в зависимости от температуры исходного газообразного углеводорода. Эта температура позволяет использовать низкопотенциальное тепло. Однако такая схема обычно приводит к более высокой температуре дымовых газов и продуктов конверсии СО на выходе.

При установке сатуратора перед стадией сероочистки теплообменник «газ/газ» можно из схемы исключить. Источник среднетенциального тепла используется для перегрева насыщенного исходного газа перед подачей его в аппараты сероочистки.

В этом случае газ - влажный и степень удаления сероводорода зависит от равновесия между катализатором и сероводородом, что можно увидеть из следующей реакции:



Равновесие сдвигается вправо в результате:

- повышения температуры;



Таблица 2.1. Результаты испытаний по гидрированию гомологов

№	Анализируемый газ	Тем- пера- тура в зоне ката- лиза- тора, °С	Объ- емная ско- рость в реак- торе, ч <sup>-1</sup>	Линей- ная ско- рость газа, л/ч	Состав газа, %		
					CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
1.	1.1. Природный газ на входе в реактор				78,43	3,08	0,40
	1.2. Газ на выходе из реактора гидрирования	300	451	23	89,6	отс.	отс.
	1.3. Газ на выходе из реактора гидрирования	325	541	27,6	89,6	отс.	отс.
	1.4. Газ на выходе из реактора гидрирования	325	540	27,5	89,02	отс.	отс.
	1.5. Газ на выходе из реактора гидрирования	350-355	549	28	88,41	отс.	отс.
2.	2.1. Исходный природный газ на входе в реактор				80,19	3,03	0,42
	2.2. Газ на выходе из реактора гидрирования	370	706	36	86,14	отс.	отс.
	2.3. Газ на выходе из реактора гидрирования	330	850	43,3	86,79	отс.	отс.
	2.4. Газ на выходе из реактора гидрирования	300	941	48	87,53	отс.	отс.
3.	3.1. Исходный природный газ на входе в реактор				80,00	3,6	0,56
	3.2. Газ на выходе из реактора гидрирования	330	1725	88	87,02	отс.	отс.
	3.3. Газ на выходе из реактора гидрирования	300	3060	156	88,47	отс.	0,01
4.	4.1. Исходный природный газ на входе в реактор				80,26	3,42	0,6
	4.2. Газ на выходе из реактора гидрирования	270	2058	105	86,35	отс.	0,02
	4.3. Газ на выходе из реактора гидрирования	270	2206	112,5	89,59	отс.	0,02

**метана на никелевом катализаторе метанирования НКМ-1.**

Состав газа, %								
норм. $C_4H_{10}$	изо- $C_4H_{10}$	$CO_2$	$H_2$	$N_2$	$C_3H_{12}$	изо- $C_5H_{12}$	$O_2$	сумма приме сей
0,03	0,04	сл.	8,70	9,10	-	-	0,22	21,57
отс.	отс.	0,45	2,8	7,05	-	-	0,06	10,36
отс.	отс.	0,43	2,8	9,12	-	-	0,08	
отс.	отс.	0,12	5,18	7,5	-	-	0,18	
отс.	отс.	0,15	3,1	8,1	-	-	0,24	
0,03	0,04	-	8,1	8,1	-	-	0,09	19,81
отс.	отс.	-	5,7	8,1	-	-	0,06	13,86
отс.	отс.	-	4,67	8,4	-	-	0,14	13,21
отс.	отс.	-	4,0	8,4	-	-	0,07	12,47
0,07	0,06	-	8,57	7,07	-	-	0,05	20,00
отс.	отс.	0,34	4,98	7,59	-	-	0,07	12,98
отс.	отс.	-	4,48	6,97	-	-	0,06	11,53
0,06	0,05	сл.	8,22	7,28	0,01	0,005	0,08	19,74
отс.	отс.	0,07	3,59	6,66	отс.	отс.	0,10	10,41
отс.	отс.	0,04	6,10	7,38	отс.	отс.	0,08	13,65

- повышения водосодержания.

Максимально допустимое содержание сероводорода в газе на входе в печь риформинга обычно составляет  $0,2 \pm 0,5 \text{ мг/м}^3$  (по сухому газу). Сочетание температуры и содержания воды должно быть таким, чтобы этот предел не превышался.

По мере повышения содержания влаги в газе температура в аппаратах сероочистки должна понижаться. Такое понижение температуры приводит к большому объему слоя оксида цинка, поскольку максимальное поглощение зависит от температуры. Обычно в этом случае находят компромиссное решение, чтобы размер аппаратов сероочистки сочетался со степенью утилизации тепла.

За счет установки сатуратора природного газа можно повысить эффективность работы агрегата благодаря:

- утилизации низкопотенциального тепла;
- сокращению расхода пара на отпарную колонну;
- сокращению воды, поступающей на питание паровых котлов.

При определенных условиях возможно и сокращение выбросов аммиака в атмосферу.

Рассмотрим вариант установки сатуратора после сероочистки (рис.2.3).

Наиболее эффективным способом использования технологического конденсата является его циркуляция и впрыск в природный, очищенный от серосодержащих соединений, газ перед трубчатой печью. Тем самым сокращается расход пара на отпарную колонну (меньше конденсата идет на очистку) и снижаются расходы котловой воды на стадии подготовки.

Технологический конденсат (скажем из сепаратора поз.102-F) с температурой  $38 \pm 66^\circ\text{C}$  и давлением  $25 \pm 27 \text{ кгс/см}^2$  насосом докачивается до давления исходного газа  $39 \pm 42 \text{ кгс/см}^2$ . Технологический конденсат форсунками впрыскивается в трубчатый змеевик. Тепло передается от источника низкопотенциального тепла, как например, дымовых газов трубчатой печи, или газов, выходящих из реактора конверсии  $\text{CO}_2$ , газообразному углеводороду, который обычно имеет при этом температуру  $177 \pm 343^\circ\text{C}$ . Возникающее бурное вскипание в змеевиках приводит к полному и тщательному перемешиванию двух потоков. Назначение сатуратора двойное. Во-первых, он позволяет снизить температуру конвертированного газа, извлекая при этом тепло, обычно сбрасываемое в атмосферу, и во-вторых, увлажняет исходный природный газ.

Выпаривание конденсата в змеевике позволяет изготавливать этот змеевик меньших размеров благодаря более высокому коэффициенту теплопередачи, что является типичным для испаряющихся потоков.

Смесь пара и исходного газа выходит из сатуратора с температурой 182÷210 °С. Чем выше температура смеси на выходе, тем выше парциальное давление паров конденсата, при этом достигается большая степень испарения.

На выходе из сатуратора установлен сепаратор, где отделяется весь неиспарившийся конденсат, который возвращается на повторный впрыск или в систему сбора технологического конденсата.

### **Очистка газов на мембранных установках.**

Традиционные методы очистки газов, в частности природного газа, как известно, требуют обычно сложного и громоздкого оборудования. Технологические процессы часто сложны по своим физико-химическим основам. Эти сложности легко можно увидеть на примере очистки природного газа от сернистых соединений.

В последнее время широкое применение находят методы очистки газов, основанные на мембранном разделении газовых смесей.

Промышленное применение мембранных методов разделения газов относится к 40-50 годам прошлого столетия, т.е. к периоду создания технологии обогащения урана, причем мембранные газодиффузионные установки получения урана, обогащенного изотопом-235, были созданы и пущены в очень короткие сроки.

Интерес к использованию полимерных мембран объясняется их высокой селективностью, а также резким количественным и качественным развитием промышленности синтеза и переработки полимеров в 50-60 годы. Это привело к тому, что наряду с такими традиционными массообменными процессами, как абсорбция, адсорбция, ректификация, все большее практическое применение находит мембранное разделение газовых смесей.

### **Общие сведения о мембранном разделении газовых смесей.**

Мембранное разделение газовых смесей основано на действии особого рода барьеров, обладающих свойством селективной проницаемости компонентов газовой смеси. Обычно мембрана представляет собой жесткую селективно-проницаемую перегородку, раз-

деляющую массообменный аппарат на две рабочие зоны, в которых поддерживают различные давления и составы разделяемой смеси. В общем случае понятие мембраны не обязательно связано с существованием такой перегородки и перепадом давления. В широком смысле под мембраной следует понимать открытую неравновесную систему, на границах которой поддерживаются различные составы разделяемой смеси под действием извне полей различной природы (ими могут быть поля температуры и давления, гравитационное и магнитное поле, поле центробежных сил и т.д.). Разделительная способность такой системы формируется комплексом свойств матрицы мембраны и компонентов разделяемой смеси, их взаимодействием между собой. Существенна и степень неравновесности такой системы.

Наименьшей ячейкой мембранного массообменного устройства является мембранный элемент, состоящий из напорного и дренажного каналов, разделенных селективно-разделяющей перегородкой. Тип элемента определяется геометрией разделяющей поверхности (плоские, рулонные, трубчатые, волоконные) и организацией движения потоков газа (прямо- и противоточные, с перекрестным током, с рециклом разделяемой смеси и т.д.). Напорный канал элемента плоского типа образован селективно-проницаемыми стенками, ориентированными горизонтально или вертикально. В элементах трубчатого типа напорный канал ограничен внутренней поверхностью одной трубки или наружной поверхностью нескольких соседних трубок. Разделительная перегородка обычно состоит из собственно мембраны, пористой подложки и конструктивных деталей, обеспечивающих механическую прочность и жесткость. Массовые потоки в мембране и пористой подложке ориентированы по нормам к разделяющей поверхности.

Процесс разделения в мембранном элементе сводится к следующему. Исходная газовая смесь известного состава под давлением поступает в напорный канал, где в результате различной проницаемости компонентов через мембрану происходит изменение состава смеси: уменьшается доля легкопроницающих компонентов, смесь обогащается труднорастворимыми компонентами и далее удаляется из разделительного элемента.

Состав смеси меняется по степенному или экспоненциальному закону в диффузионных пограничных слоях напорного и дренажного каналов, примерно линейно - в мембране и пористой подложке и скачкообразно - на поверхности раздела. Каждую из областей можно рассматривать как открытую неравновесную систему, состоящую

из четырех подсистем, разграниченных поверхностями раздела. На основании представлений о локальном термодинамическом равновесии концентрации компонентов на границах раздела подсистем находят из условия равенства химических потенциалов этих компонентов в каждой из сопрягающихся подсистем. Газовые смеси в напорном и дренажном каналах представляют однородные объемные фазы, поэтому химический потенциал каждого из компонентов газовой смеси зависит только от давления, температуры и состава смеси.

Мембраны, свободно проницаемые только для одного компонента, принято называть полупроницаемыми, а остальные - селективно - проницаемыми или просто проницаемыми. При разделении газовых смесей обычно имеют дело с селективно-проницаемыми мембранами, поэтому из напорного канала через стенки разделительного элемента проникают все компоненты смеси, но с различной скоростью. Поскольку движущая сила переноса компонента определяется разностью химических потенциалов в напорном и дренажном каналах, скорость проникания каждого компонента меняется по длине мембранного элемента и зависит от термодинамических и гидродинамических параметров процесса. Скорость проникания компонентов через мембрану традиционно определяют, используя понятия и феноменологические соотношения фильтрационного процесса.

Термодинамические и кинетические представления о процессе проникания газов через мембрану опираются, прежде всего, на понятия о формах энергетического взаимодействия проникающих газов с матрицей и о механизме массопереноса. Оба критерия позволяют провести довольно детальную классификацию газоразделительных мембран, однако целесообразно ограничиться главными признаками. Все мембраны в зависимости от возможности фазового массопереноса можно разделить на две группы - с пористой и сплошной матрицей. По энергетическому критерию можно выделить четыре типа мембранных систем; пористые газодиффузионные и сорбционно-диффузионные, непористые сорбционно-диффузионные и реакционно-диффузионные.

Для мембран первого типа характерно, что матрица исходного материала и компоненты газовой смеси не обладают заметной энергией связи, их взаимодействие ограничено столкновениями молекул газа с поверхностью материала мембраны, появление конденсированной фазы разделяемых газов исключено. Химический потен-

циал компонента смеси является функцией только объемных свойств разделяемой смеси. Влияние свойств матрицы на процесс разделения определяется ее поровой структурой, лимитирующей те или иные виды массопереноса. Примером разделительных систем такого типа являются пористые стекла и достаточно разреженные газовые смеси.

Мембраны второго типа характеризуются существенным влиянием поверхностных явлений, прежде всего адсорбции; возможно появление конденсированной фазы и эффекта капиллярности; химический потенциал компонента зависит не только от температуры, давления и состава газовой смеси, но также и от свойств матрицы за счет поверхностной энергии. Влияние скелета мембраны на процесс разделения не ограничено, как в газодиффузионных, чисто структурными характеристиками, а предполагает появление новых видов массопереноса. Однако транспорт компонентов в основном материале мембраны исключен. Примером такого рода систем являются микропористые структуры и газовые смеси под давлением, содержащие компоненты со значительной молекулярной массой.

В непористых сорбционно-диффузионных мембранах сплошная матрица и газы образуют раствор. Структурная основа мембраны может быть кристаллической, аморфной или аморфно-кристаллической. Химический потенциал каждого компонента определяется, в свою очередь, взаимодействием с матрицей, а также другими компонентами разделяемой газовой смеси. Природа связи - физико-химическая (силовое поле молекулы), механизм переноса - диффузионный, возможна диссоциация молекул, однако образование новых химических соединений исключено. К мембранам этого типа следует отнести большую часть полимерных композиций, а также металлические сплавы для выделения водорода.

Непористые реакционные диффузионные мембраны отличаются от прочих химической формой связи компонентов разделяемой газовой смеси и исходного материала мембраны. Химические реакции приводят к образованию новых веществ, участвующих в транспорте целевого компонента. Массоперенос компонентов разделяемой газовой смеси определяется не только внешними параметрами и особенностями структуры матрицы, но и химическими реакциями, протекающими в мембране. В подобных системах за счет энергетического сопряжения процессов диффузии и химического превращения возможно ускорение или замедление мембранного переноса, в определенных условиях возникает «активный» транспорт, т.е. резуль-

тирующий перенос компонента в направлении противоположном движению под действием градиента химического потенциала этого компонента. В сильно неравновесных мембранных системах могут формироваться структуры, в которых возникают принципиально иные механизмы переноса, например триггерный и осциллирующий режимы функционирования мембранной системы. Обменные процессы такого рода обнаружены в природных мембранах, но есть основания полагать, что синтетические реакционно-диффузионные мембраны в будущем станут основным типом разделительных систем, в частности, при извлечении токсичных примесей из промышленных газовых выбросов.

Таким образом, каждый тип мембраны характеризуется видом взаимодействия молекул газа и структурных элементов матрицы. Количественными характеристиками этого взаимодействия являются энергия связи и потенциал, зависящие от параметров межмолекулярного взаимодействия, молекулярной природы и морфологии матрицы мембраны. Энергия связи определяется тепловым эффектом, сопровождающим образование системы мембрана-газ; для сорбционно-диффузионных мембран - теплотой сорбции, в реакционно-диффузионных мембранах, кроме энтальпии растворения газов, заметный вклад вносит тепловой эффект химической реакции. В газодиффузионных мембранах энергия связи близка к нулю.

Потенциал характеризует работу перемещения единицы массы компонента из объемной газовой фазы в поле действия сил материала мембраны; градиент этой величины определяет движущую силу массопереноса. В пористых сорбционно-диффузионных мембранах заметное влияние оказывают адсорбционный и капиллярный потенциалы, в непористых - парциальный химический потенциал и химические средства.

Последовательное возрастание энергии связи в указанном выше ряду мембранных систем влияет на основные газоразделительные свойства мембран - проницаемость и селективность.

Увеличение энергии связи компонента с матрицей приводит к снижению подвижности молекул газа и, следовательно, к уменьшению эффективных коэффициентов молекулярного переноса (например, коэффициент диффузии газов в полимерах на несколько порядков меньше коэффициентов взаимной диффузии в газовой смеси). В результате резко снижается проницаемость мембраны. Действительно, наибольшей проницаемостью обладают газодиффузионные мембраны, в которых энергия связи проникающего газа с матрицей близ-



ка к нулю.

Увеличение энергии связи приводит к усилению роли сорбционных явлений в общем процессе разделения. В частности, скачкообразное изменение концентрации компонентов на границах мембраны не только превышает проницаемость целевого компонента, но может принципиально изменить процесс разделения смеси. В полимерах коэффициенты диффузии более легких растворенных газов, как правило, выше, а растворимость их ниже, чем у более тяжелых газов. В итоге скорость проницаемости последних часто превосходит проницаемость той же мембраны по более легким газам.

В мембранных системах с возрастающей энергией связи повышение селективности сопровождается снижением проницаемости и, следовательно, производительности мембранных модулей. В ряде случаев этого удастся избежать путем формирования оптимальной структуры матрицы мембраны, направленного синтеза полимерных материалов для разделения газовых смесей определенного состава, причем особенно перспективны реакционно-диффузионные мембраны, в которых возможно максимальное приближение к природным мембранным системам за счет сопряжения процессов диффузии, сорбции и химических превращений.

### **Очистка газов от диоксида углерода и сероводорода.**

Диоксид углерода и сероводород - неизбежные спутники природного, нефтяного (попутного) и «биологического» газа («биогаза»), а также разнообразных технологических газовых смесей, причем содержание  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в них может достигать 40+45 % об.

Мембранная очистка природного и нефтяного газов нашла широкое применение в основном для увеличения газо- и нефтеотдачи пластов. Технология очистки может быть использована и для получения очищенного и осушенного до необходимых стандартов газа без дополнительной обработки его другими (традиционными) методами [30]. Чистота очистки природного газа от сероводорода достигается меньше 1 мг/м<sup>3</sup>.

**Мембраны.** Для селективного выделения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  из смесей газов, содержащих в основном метан, в промышленном масштабе используют только полимерные (асимметричные или композиционные, плоские или в виде полых волокон) мембраны. Лучшим комплексом свойств для выделения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  обладают плоские асимметричные мембраны из ацетата целлюлозы, ультратонкие (с тол-

щиной селективного слоя до 200 Å) мембраны из сополимера поликарбоната с полидиметилсилоксаном (MEM-079), а также полые волокна на основе ацетата целлюлозы и полые волокна из полисульфона с полиорганосилоксаном типа RM «Монсанто». Перспективным представляется использование для очистки газов от  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  высокоселективной мембраны на основе блоксополимера «Серагель».

Следует отметить, что в настоящее время многими исследователями усиленно разрабатываются и, так называемые, «квазижидкие» мембраны, принцип действия которых основан на протекании обратимой химической реакции материала мембраны (для «кислых» газов это обычно щелочи или соли щелочных металлов) с выделяемым (целевым) компонентом и «облегченным» переносом этого компонента (обычно в виде комплекса с поглотителем) через мембрану. Применение такого рода мембран, отличающихся «сверхвысокой» селективностью (например, для смеси  $\text{CO}_2$  -  $\text{CH}_4$  значение фактора разделения может достигать нескольких тысяч) может позволить улучшить эффективность проведения процессов мембранного газоразделения, расширить область их применения. Однако, мембраны этого типа пока еще не вышли из стадии лабораторных разработок [30].

**Установки.** Эффективная работа мембранных элементов и модулей (независимо от типа) невозможна без предварительной обработки газовой смеси перед подачей ее непосредственно на мембранную установку очистки. При разработке проекта конкретной установки необходимо учитывать присутствие в исходной газовой смеси твердых частиц (пыли, золы, смол), капель насыщенных паров воды, легкоконденсируемых углеводородов и т.д. Поэтому во всех промышленных системах обычно устанавливают аппараты для осушки газов (высокоэффективные сепараторы, фильтры). В случае необходимости после фильтров может быть установлен аппарат для очистки газа от тяжелых углеводородов. Иногда для того, чтобы исключить осушку и при этом избежать конденсации паров воды и образования пленки жидкости на мембранах, температуру подаваемого на установку исходного газа поддерживают на  $10 + 12^\circ\text{C}$  выше температуры точки росы при условиях работы мембранного элемента, а корпуса модулей и трубопроводную арматуру исходного газа теплоизолируют.

В установках очистки природного газа наибольшее распространение получили мембранные аппараты на основе рулонных элементов, имеющие относительно высокую (до  $1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ) плот-

ность упаковки мембран и небольшое (по сравнению с модулями на основе полых волокон) гидравлическое сопротивление. Например, фирма «Дельта Инджиниринг» разработала процесс «Делсеп» очистки природного газа с использованием рулонных элементов с асимметричной ацетатцеллюлозной мембраной «Гасеп» [30].

Фирма «Сепарекс» разработала процесс очистки природного газа от кислых компонентов на аппаратах рулонного типа с использованием асимметричной мембраны из ацетата целлюлозы.

Важным параметром, определяющим как технологию, так и экономику процесса, является стойкость мембран в рабочей среде или «время жизни», т.е. стабильность работы мембраны в аппарате, по завершению которого мембрана должна быть заменена. «Время жизни» мембран фирмы «Сепарекс» составляет не менее трех лет.

Фирма «Грейс системс» провела испытания установок с аппаратами рулонного типа. Испытания показали, что применение мембранных установок для очистки природного газа с малым содержанием примесей экономически выгоднее, чем традиционные методы очистки. Капитальные и эксплуатационные затраты на мембранный процесс, соответственно, на 25 и 60 % ниже, чем на традиционные.

Фирма «Монсанто» с 1980 года начала испытывать в промышленных условиях применимость своих установок на основе полволоконных модулей «Призм» для очистки природного и попутного газов от  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . На основании испытаний сделан вывод, что в разрабатываемых современных процессах очистки газов мембранный метод должен заменить традиционные. Затраты на проведение очистки с использованием модулей на полых волокнах ниже, чем на традиционные процессы. Присутствие  $\text{H}_2\text{S}$  и других серосодержащих примесей в очищенном газе не влияет на рабочие характеристики полых волокон «Монсанто»: поскольку проницаемость сероводорода выше, чем диоксида углерода, то пермеат оказывается обогащенным как тем, так и другим газом.

Первая пилотная установка «Делсеп» с использованием рулонных мембранных элементов начала работать в Канаде (г. Калгари) в 1977 году. Перед подачей на мембранную установку газ осушается до температуры точки росы, давление поддерживается равным 5,5 МПа. Процесс «Делсеп» разработан фирмой «Дельта Инджиниринг» для очистки природного и нефтяного газов на асимметричной ацетатцеллюлозной мембране «Гасеп». В настоящее время мембранные установки для очистки природного газа используются на месте добычи газа.

Возможно сочетание мембранных и традиционных способов разделения таких, как абсорбция, адсорбция, дистилляция. Примером сочетания абсорбции, дистилляции и мембранного разделения для очистки углеводородных газов от  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  является метод, разработанный компанией «Флюор». Сравнение затрат на реализацию предложенного метода показывает, что применение стадии мембранного разделения позволяет экономить около 20 % эксплуатационных затрат и 25 % капитальных вложений [30].

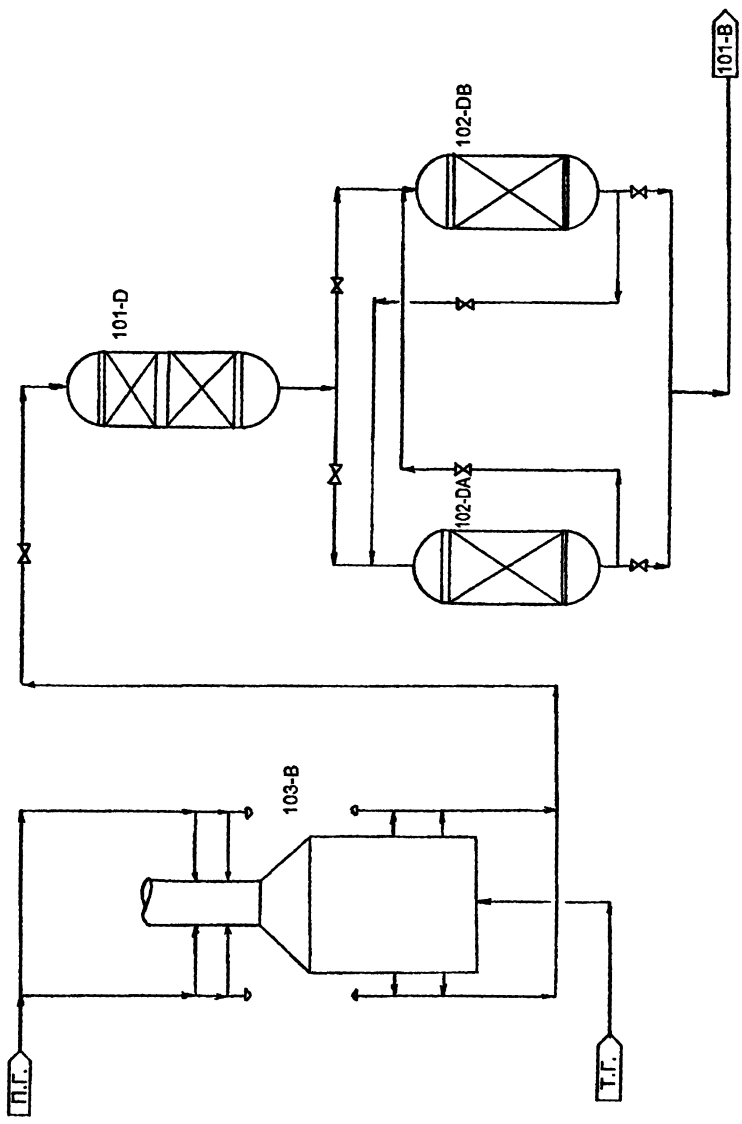


Рис.2.1 Серочистка природного газа.

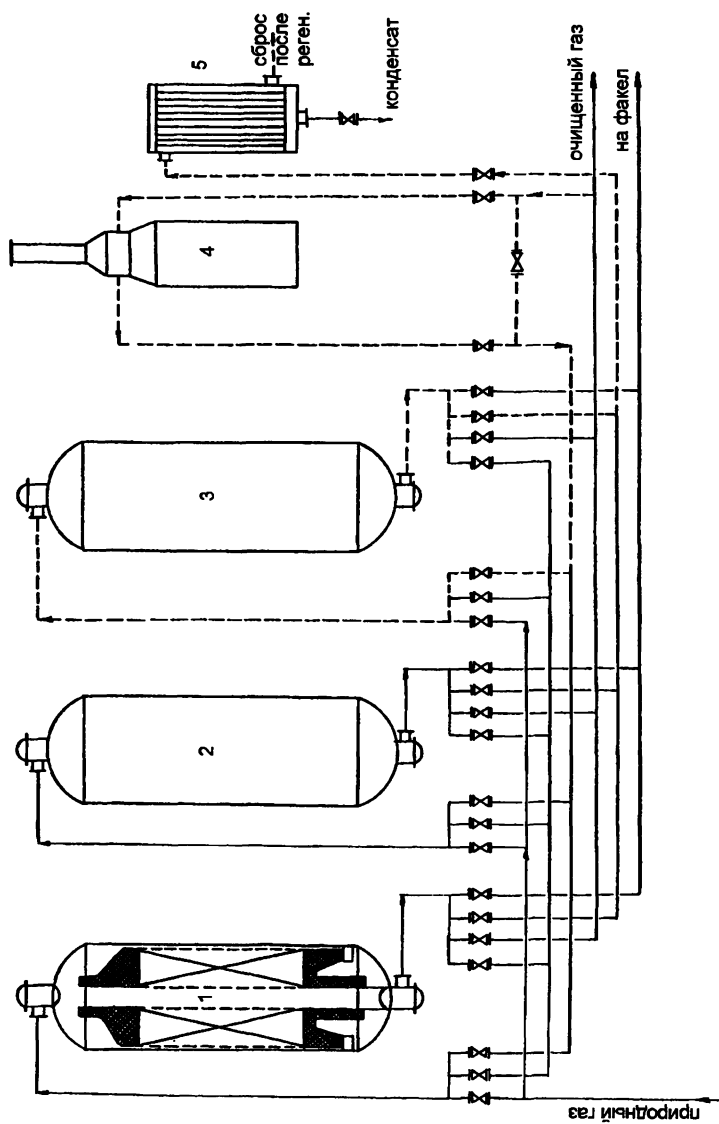


Рис. 2.2 Серочистка природного газа на цеолитах.

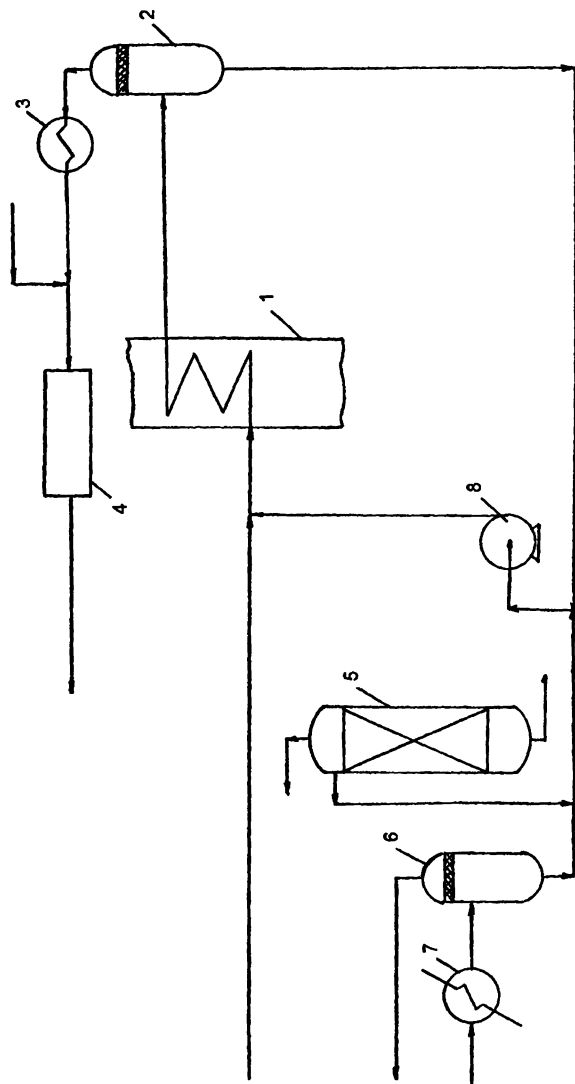


Рис. 2.3 Принципиальная схема сатурации природного газа.

1 - источник низкопотенциального тепла; 2,6 - сепараторы; 3 - подогреватель сатурационного газа; 5 - отпарная колонна; 7 - холодильник; 8 - дополнительный насос.

## Литература.

1. Owens P.J., Amberg C.H. Hydrodesulfurization of Thiophene. II. Reactions over a Chromia Catalyst.- *Canad.J. Chem.*, 1962, v.40, N5, p.941.
2. Desikan P., Amberg C.H. Catalytic Hydrodesulfurization of Thiophene. V. The Hydrothiophenes, Selective Poisoning and Acidity of the Catalyst Surface.- *Canad. J. Chem.* 1964, v.42., N4, p.843.
3. Kolboe S., Amberg C.H. Catalytic Hydrodesulfurization of Thiophene. VI. Comparisons over Molybdenum Disulfide, Cobalt Molybdate, and Chromia Catalysts.- *Canad. J. Chem.*, 1966, v.44, N22, p.2623.
4. Amberg C.H. Molybdenum in Hydrodesulfurization Catalyst.-*J. Less-Common Metals*, 1974, v.36, N2, p.339.
5. Massoth F.E., Kibbi C.L. Studies of Molybdena-Alumina Catalysts. V. Relation between Catalyst Sulfided State and Activity for Thiophene Hydrodesulfurization.-*J. Catalysis*, 1977, v.47, p.300.
6. Massoth F.E. Studies of Molybdena-Alumina Catalysis. VI. Kinetics of Thiophene Hydrogenolysis.- *J. Catalysis*, 1977., v.47, p.316.
7. Ерофеев В.И., Басов В.Г., Калечиц В.И. Изучение алюмокобальтмолибденовых катализаторов гидрообессеривания.- *Кинетика и катализ*, 1980, т.21, N2, с.500.
8. Konings A.J., van Dooren A.M., Koningsberger D.C., de Beer V.H.J., Farragher A.L., Schuit G.C.A. ESR Studies on Hydrodesulfurization Catalysts: Supported and Unsupported Sulfided Molybdenum and Tungsten Catalysts.- *J. Catalysis*, 1978, v.54, N1, p.1.
9. Kochubey D.I., Kozlov M.A., Zamaraev K.I. et al. // *Appl.Catal.* 1985, v.14, N1, p.1.
10. Nieman W., Clausen B.S., Topsøe H. // *Catal.Lett.* 1990. v.4, N4-6, p.355.
11. Bouwens S.M.A, Koningsberger D.C., de Beer V.H.J. et al // *Catal.Lett.*, 1990, v.5, N3, p.273.
12. Bouwens S.M.A., Van Veen J.A.R., Koningsberger D.C. et al // *J.Phys.Chem.*, 1991., v.95, N1, p.123.
13. Lowers S.P.A., Prins R. // *J.Catal.*, 1992, v.133, N1, p.94.
14. Startsev A.N. // *Catal.Rev.-Sci. Eng.*, 1995, v.37, N3, p.353.
15. Startsev A.N., Burmistrov V.A., Yermakov Y.I. // *Appl.Catal.*, 1988, v.45, N2, p.191.
16. Старцев А.Н. // *Кинетика и катализ*, 1990, т.31, N4, с.869.
17. Старцев А.Н. // *Успехи химии*, 1992, т.61, N2, с.332.
18. Старцев А.Н. // *Кинетика и катализ*, 1995, т.36, N4, с.515.
19. Rodin V.N., Reddy B.M., Rao V.V. et al. // *React.Kinet.Catal.Lett.*,



1989, v.40, N1, p.71.

20. Старцев А.Н., Родин В.Н., Зайковский В.И. и др. // Кинетика и катализ.
21. Yermakov Yu.I., Startsev A.N., Burmistrov V.A. // Appl. Catal., 1984, v.11, N1, p.1.
22. Старцев А.Н., Шкуропат С.А., Богданец Е.Н. // Кинетика и катализ.-М.: 1994, т.35, N2, с.282.
23. Pille R.C., Yu.Ch., Froment G.F. //J.Mol.Catal., 1994, v.94, N3, p.369.
24. Семенова Т.А., Лейтес И.Л., Аксельрод Ю.В. и др. Очистка технологических газов.- М.: Химия, 1973, с.248.
25. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода. - Л.: Химия, 1971, с.288.
26. Синтетические цеолиты. Под ред. Дубинина М.М.- М.: изд-во АН СССР, 1962, с.286.
27. Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Под ред. Дубинина М.М. - М.-Л.: Наука, 1985, с.394.
28. Справочник азотчика.-М.: Химия, 1986, т.1., с.510.
29. Лейбуш А.Г., Семенов В.П., Козарновский Я.С., Кархов Н.В. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов. - М.: Химия, 1971. с.288.
30. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г.- Мембранное разделение газов.- М.: Химия, 1991, с.341.

# Глава 3.

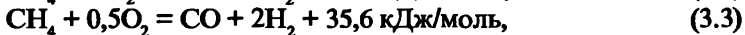
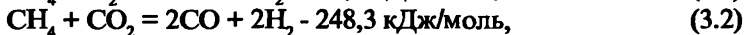
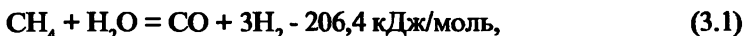
## Каталитическая парогазовая конверсия углеводов.

### Конверсия углеводов.

Процесс получения водородсодержащих газов в реакции углеводов с водяным паром в присутствии катализаторов стал применяться, начиная с 30 годов.

Конверсия метана и его гомологов является основным промышленным методом получения водорода и технологических газов для синтеза аммиака и других продуктов.

В процессе метан окисляется водяным паром, диоксидом углерода или кислородом по следующим основным реакциям:

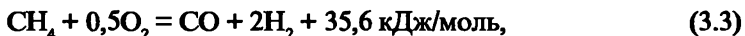


Так как количество тепла, которое необходимо подвести для протекания реакций, относительно велико, то катализаторы риформинга загружают в параллельные трубы, которые обогреваются извне в первичном риформинге. Температура газа на выходе из труб обычно находится в интервале 750+850 °С в зависимости от требуемого состава газа и активности катализатора (рис.3.1).

Скорость конверсии углеводов с водяным паром увеличивается пропорционально их парциальному давлению и снижается с ростом степени окисления поверхности катализатора, под влиянием реакционной среды. Скорость данной реакции определяется стадией, в которой молекула углеводорода ударяется о свободное от кислорода место на поверхности катализатора. При этом происходит глубокое превращение углеводородной молекулы, не доходящее до полного его разложения и образования углерода. Экспериментальным путем показано, что при взаимодействии метана с поверхностью никелевого катализатора образуются хемосорбированные радикалы  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ .

Чтобы получить газ, подходящий по составу для синтеза аммиака, должна быть достигнута очень низкая остаточная концентрация метана, что вынуждает работать при более высоких температурах (около 1000 °С). Из-за ограниченной прочности металла (особенно при давлениях, которые могут превышать 3,0 МПа) применение этой температуры в трубках первичного риформинга затруднительно, но оно может быть практически осуществимо во вторичном риформинге (шахтном реакторе с огнеупорной футеровкой рис.3.2). Тепло, необходимое для риформинга, получается за счет добавления воздуха, с которым к тому же вводится азот, требующийся для синтеза аммиака. Катализатор вторичного риформинга должен быть тугоплавким.

При добавлении кислорода наряду с эндотермическими протекает экзотермическая реакция:

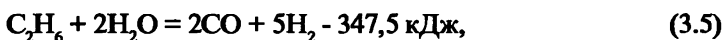


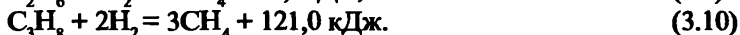
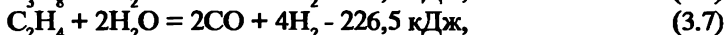
что позволяет вести процесс конверсии метана автотермично.

В этом случае в качестве окислительных реагентов применяют смесь водяного пара и кислорода - если требуется получить технический водород или безазотистый синтез-газ; смесь водяного пара и воздуха, обогащенного кислородом - если требуется получить технологический газ для синтеза аммиака; смесь водяного пара, диоксида углерода и кислорода - если получаемый технологический газ используют для синтеза спиртов.

Равновесный состав конвертируемого газа зависит от температуры и давления, а также от состава исходной смеси. Конверсия углеводородов идет с увеличением объема и с поглощением тепла. Согласно правилу Ле-Шателье химическое равновесие первых двух реакций сдвигается вправо при повышении температуры, уменьшении давления, увеличении мольного отношения пара и диоксида углерода в исходной смеси. Выбранным условиям процесса соответствует определенный состав газа и соответствующее значение константы равновесия.

На практике мы имеем дело не с чистым метаном, а с его смесью с высшими алифатическими углеводородами. Взаимодействие гомологов метана с водяным паром и их гидрирование до метана идет по реакциям:



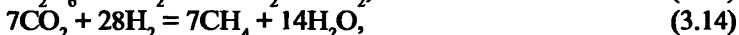


Изучение последовательности превращения этана при его низкотемпературной конверсии с паром на никелевом катализаторе показало, что этот процесс протекает в две макроскопические стадии:

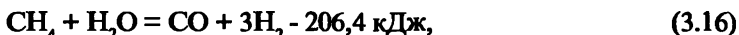


Очевидно, по представлениям А.А.Баландина первичными молекулярными продуктами паровой конверсии углеводородов являются диоксид углерода и водород. В данном случае диоксид углерода гидрируется непосредственно до метана, а не до монооксида углерода.

Суммарное уравнение реакции паровой конверсии этана до метана имеет вид:



Как показали термодинамические расчеты, при давлении водяного пара в двукратном количестве (по сравнению со стехиометрическим) гомологи метана и олефины практически полностью конвертируются при температуре 400+500 °С. Однако, реакция:



при этих температурах в значительной мере протекает справа налево с синтезом метана из СО и Н<sub>2</sub>.

Метан образуется также в результате гидрирования высших алифатических углеводородов. На никелевом катализаторе ГИАП-3 при небольшом (по сравнению со стехиометрическим) избытке водорода, температуре около 400 °С и времени контакта

0,5+1 с технический пропан, н-гексан и этилен практически нацело превращаются в метан. При гидрировании этилена вначале образуется этан, а затем метан.

При конверсии этана, пропана, бутана и олефинов водяным паром на никелевом катализаторе при температуре 600 °С и выше в продуктах реакции из углеводородов присутствует только метан. Процессы паровой и парокислотной конверсии являются эндотермическими, т.е. для их осуществления требуется подвести тепло. С ростом температуры процесса влияние давления на глубину превращения метана ослабевает, степень превращения метана остается той же, а, следовательно, сохраняется равенство количества передаваемого тепла, необходимого для осуществления процесса конверсии.

По практическим данным и по результатам анализа расчетных данных необходимо иметь в виду следующее. Повышение температуры нижней зоны реакционных труб приводит к уменьшению потребляемого тепла и к сокращению расхода пара на технологию, что создает условия для повышения производительности системы.

При увеличении давления с 1 до 3 МПа происходит увеличение необходимого для проведения реакции тепла, а содержание остаточного метана в газе на выходе из трубчатой печи при этом снижается. Увеличение расхода тепла при повышении давления процесса конверсии объясняется необходимостью перегревать больший объем пара. Это приводит к уменьшению доли тепла, расходуемого в шахтном реакторе на процесс конверсии метана. В результате увеличивается нагрузка на печь (тепловая) и сокращается производительность системы. Расход пара на технологию возрастает с уменьшением содержания остаточного метана в сухом конвертированном газе при заданной температуре в нижней зоне реакционных труб и одинаковом давлении процесса конверсии. В результате увеличится тепловая нагрузка на печь и сокращается производительность системы.

Характеристики катализаторов конверсии углеводородов во многом зависят от качества исходного сырья. Каталитическая конверсия углеводородов водяным паром является гетерогенным процессом, который протекает на границе раздела твердой (катализатор) и газообразной (смесь углеводородов, водяного пара, водорода и оксидов углерода) фаз. Началу химических взаимодействий углеводородов с водяным паром предшествует концентрирование реагентов на поверхности катализатора (адсорбция).

Наибольшей каталитической активностью в реакция взаимодействия углеводородов с водяным паром и диоксидом углерода обладает катализатор, содержащий никель. Содержание никеля в различных катализаторах колеблется от 3 до 4 % мас.

По способу производства катализаторы различают смешанные, формованные экструзией или таблетированием и нанесенные (каталитически активные вещества наносят на сформованный и прокаленный инертный носитель). В качестве носителя применяют чистый оксид алюминия или с добавкой оксидов других металлов.

Никелевые катализаторы конверсии углеводородов должны обладать высокой активностью, стабильностью, механической и термической стойкостью. Характеристики применяемых в отечественной промышленности катализаторов для трубчатых печей и шахтных реакторов приводятся в таблицах [9]. Активность никелевых катализаторов конверсии при 750+830 °С достаточно высокая. При объемных скоростях порядка 4000 ч<sup>-1</sup> на гранулах катализатора достигается степень превращения углеводородов, близкая к расчетной (равновесной). Скорость химических реакций лимитирует процесс конверсии. В трубчатых печах лимитирующими стадиями являются подвод реагентов и теплопередача. В процессе конверсии природного газа водяным паром и диоксидом углерода на никелевых катализаторах может образоваться твердая фаза - углерод (сажа). Углерод может образоваться по следующим реакциям:



Если возможна одна из приведенных реакций, то обязательно возможна и другая. Термодинамическая возможность выпадения свободного углерода определяется путем свободной энергии реакции ( $\Delta F$ ) в соответствии с выражением [10]:

$$\Delta F_{I-16} = RT \ln \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} \cdot K_{I-16}}, \quad (3.20)$$

$$\Delta F_{I-17} = RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2 \cdot K_{I-16}}, \quad (3.21)$$

где:

$P_{CH_4}$ ,  $P_{N_2}$ ,  $P_{CO_2}$ ,  $P_{CO}$  - парциальные давления соответствующих компонентов;

$R$  - универсальная газовая постоянная;

$T$  - равновесная температура, К;

$K_{I-16}$ ,  $K_{I-17}$  - константы равновесия соответствующих реакций.

При  $\Delta F < 0$  возможно выделение углерода, при  $\Delta F > 0$  углерод не выделяется; случай, когда  $\Delta F = 0$ , является граничным [10].

При применении автотермического метода особое значение имеет температура подогрева, поступающей в конвертор смеси углеводородов с водяным паром и кислородом. В случае воспламенения этой смеси в объеме, до ее поступления на катализатор, температура резко поднимается с 400 до 1000 °С и выше, что при малых количествах кислорода неизбежно приводит к выделению свободного углерода.

Образование свободного углерода снижает активность катализатора, ведет к механическому разрушению гранул, росту гидравлического сопротивления слоя катализатора. Исходя из условий равновесия, можно рассчитать термодинамически минимальные критические отношения  $H_2O/C$ , ниже которых всегда будет образовываться углерод. В общем случае это соотношение всегда меньше 2,3÷2,5.

Образование углерода из оксида углерода происходит в три - десять раз быстрее, чем из метана, при одних и тех же условиях. Образование углерода из бутана протекает с той же скоростью, что и из оксида углерода. Таким образом, образование углерода на катализаторе в очень большой степени зависит также и от состава газа.

Современные катализаторы эндотермической конверсии, работающие при давлении 3,0÷3,6 МПа и соотношениях  $H_2O/C$ , равных 2,5÷3,7, позволяют осуществлять их длительную эксплуатацию (не менее 3 лет) без заметного выделения углерода. Отложения углерода вызывают сужение устьев пор и ограничивают скорость доступа к ним реагентов. Вследствие различия коэффициентов термического расширения углерода и катализатора происходит его разрушение. Дезактивация и блокировка катализатора углеродом приводят к перегреву реакционных труб и ухудшению показателей процесса. В наиболее тяжелых случаях катализатор в отдельных трубках разрушается и нарушается равномерное распределение потоков. Перепад давления возрастает, необходима замена катализатора. Если

произошло только небольшое отложение углерода, то активность может быть восстановлена обработкой водяным паром, проводимой в строго регламентированных условиях.

Для устранения сажеобразования при конверсии метана смесью ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) в интервале температур  $400 + 1100^\circ\text{C}$  достаточно проводить процесс с добавлением окислителей в количестве, превышающем теоретически необходимое приблизительно в 1,5 раза. При температурах  $700 + 800^\circ\text{C}$  и времени контакта 0,3 с углерод не выделяется на катализаторе при добавлении к 1 объему метана 1,3 объема водяного пара или смеси его с диоксидом углерода.

В присутствии высокоактивного никелевого катализатора, при указанном выше количестве добавляемых окислителей, свободный углерод не выделяется и тогда, когда при больших объемных скоростях равновесие не успевает установиться и содержание метана в конвертированном газе значительно больше равновесного.

Конверсия гомологов метана на высокоактивном никелевом катализаторе при добавлении достаточного количества водяного пара также протекает без отложения углерода. С повышением молекулярного веса углерода степень конверсии увеличивается лишь для температур не выше  $600^\circ\text{C}$ . Практически полное разложение углеводородов достигается при  $800^\circ\text{C}$ . Такое совпадение объясняется тем, что невступившие в реакции взаимодействия с водяным паром гомологи метана превращаются на никелевом катализаторе в метан, причем при  $400^\circ\text{C}$  - на 80+90 %, а при более высокой температуре почти целиком.

Гораздо сложнее осуществление конверсии углеводородных газов, содержащих олефины. В присутствии высокоактивного катализатора даже при очень большом избытке пара они разлагаются с образованием свободного углерода. Для устранения сажеобразования при конверсии таких углеводородных газов при подаче двойного (по сравнению с теоретически необходимым) количества водяного пара, необходимо в зоне температур  $400 + 700^\circ\text{C}$  (опасной в отношении выпадения углерода) помещать 1-2 слоя малоактивных никелевых катализаторов, содержащих цементы с примесью сульфатов. Введение с цементами значительных количеств оксида кальция способствует ускорению газификации углерода водяным паром.

Применение указанных малоактивных никелевых катализаторов в промышленных трубчатых печах позволяет уменьшить зону разложения гомологов метана и олефинов на весь опасный в отношении зауглераживания интервал температур. В зоне температур



700+800 °C конверсию оставшихся углеводородов, состоящих в основном из метана, проводят на высокоактивном никелевом катализаторе, не содержащем сернистые соединения. Такие катализаторы в последнее время выпускаются фирмой “HaldorTopsoe”.

В случае нарушения нормального технологического режима и уменьшения добавляемых окислителей ниже допустимого углерод выделяется на никелевом катализаторе уже начиная с 400 °C. При пропускании через катализатор на любом носителе в течение 2-3 часов при 600+800 °C углеводородного газа без добавления окислителя происходит механическое разрушение зерна катализатора до порошкообразного состояния.

Чем ниже температура, тем быстрее и сильнее разрушаются зерна катализатора. Зауглераживание катализатора при 1000 °C не приводит к разрушению гранул, хотя абсолютное количество выделившегося при этом углерода значительно больше, чем при более низких температурах. При низких температурах углерод образуется в виде рыхлой тонкодисперсной сажи, не препятствующей проникновению углерода вглубь зерна, и термический распад углеводорода происходит не только на наружной поверхности катализатора, но и во внутренних порах. Образование в них новой твердой фазы углерода приводит к разрыву гранулы.

При высоких температурах кристаллы крупнее и плотнее. Они закрывают поры и препятствуют проникновению углеводорода вглубь гранулы катализатора. Поэтому углерод при высоких температурах (1000 °C) отлагается в форме плотного графита только на наружной поверхности и разрыва гранул катализатора не происходит.

Слой углерода на гранулах никелевого катализатора значительно снижает его активность, но в процессе конверсии углеводородов с добавлением необходимого количества окислителей при температурах 800 °C и выше углерод газифицируется и активность катализатора восстанавливается. При 600 °C первоначальная активность катализатора в процессе паровой конверсии углеводородов не восстанавливается вследствие малой скорости реакции взаимодействия углерода с водяным паром. При этой температуре необходимо выжигание выделившегося углерода воздухом.

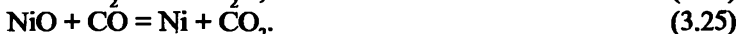
Таким образом, временное зауглераживание катализатора при прекращении или значительном уменьшении количества добавляемых окислителей наиболее опасно в интервале температур 400+800 °C из-за механического разрушения гранул катализатора до

порошкообразного состояния.

Обработка никелевых катализаторов водяным паром или паровоздушной смесью при 400+800 °С приводит к их частичной дезактивации в результате окисления активного никеля и образования его оксидов:



При нагревании никелевого катализатора, нанесенного на оксид алюминия, до 700 °С и выше в среде, не содержащей восстановитель, в результате взаимодействия NiO с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуется аллюминат никеля - NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, относящийся к группе шпинелей. Это соединение не может служить катализатором конверсии углеводородов. При 800 °С в среде водорода NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> переходит в NiO и затем в металлический никель. Однако, даже при длительном восстановлении от 30 до 50 % Ni может оставаться в виде шпинелей более сложного типа. Если окисленный катализатор содержит в основном NiO, то его восстановление проходит практически до конца как в среде водорода, так и в среде влажного конвертированного газа:



Как уже известно, конверсия метана проводится только на металлическом никеле, поэтому оксиды никеля или другие его соединения, нанесенные на инертный носитель, должны быть предварительно восстановлены до металлического никеля. Число форм оксидов никеля большое и валентность никеля в них изменяется от 2 до 8. Различные формы оксидов никеля в действительности являются твердыми растворами NiO и NiO<sub>2</sub>. Свойства оксидов никеля изменяются с изменением температуры: цвет, плотность, структура, кристаллическая решетка, химический состав. Ярко-зеленый цвет NiO наблюдается при температуре 1100 °С и выше; при температуре ниже 1100 °С появляется также NiO<sub>2</sub>, содержание которого с понижением температуры возрастает [10].

Чистая закись никеля, полученная при прокаливании нитрата никеля в атмосфере воздуха при 1100 °С, начинает восстанавливаться водородом при 230 °С, а твердый раствор оксидов никеля, полученный прокаливанием нитрата при 600 °С, начинает восстанавли-

ваться при 112 °С. С повышением температуры скорость восстановления возрастает и при 800 °С восстановление водородом твердых растворов оксидов никеля заканчивается через 1 час. Оксиды никеля можно восстановить по реакциям (3.24,3.25).

Однако, на практике более интересно восстановление катализатора не водородом, а реакционной смесью - пар:газ в процессе конверсии метана.

Для начала конверсии метана достаточно наличие на поверхности катализатора небольшого количества никеля. По мере образования водорода и монооксида углерода начинает восстанавливаться катализатор. Реакция метана с паром протекает при этом еще очень медленно. Отдельные частицы металлического никеля являются зародышевыми центрами, способствующими дальнейшему развитию реакции конверсии метана и полному восстановлению катализатора. Восстановление никельалюминиевых шпинелей мы рассматривать не будем, т.к. они образуются при нагревании не восстановленного катализатора до температуры выше 1200 °С, т.е. при практически невозможных условиях при эксплуатации агрегатов аммиака.

Восстановление исходного окисленного катализатора (не содержащего шпинелей) проводят непосредственно в трубчатой печи в период разогрева и пуска агрегата. В первых нескольких метрах труб первичного риформинга существует место, в котором факторы, предупреждающие образование углерода, имеют наименьшее влияние. Именно в этом месте наиболее вероятны отложения углерода, особенно вследствие того, что концентрация высших углеводородов тут все еще значительна.

### **Деактивация и разрушение катализаторов.**

При соблюдении норм ведения технологического режима катализаторы в течение длительного времени обеспечивают устойчивую работу блока риформингов. При этом достигаются постоянство расходов и соотношений исходных сырьевых компонентов, неизменность температурных профилей в реакционных аппаратах, регламентное содержание метана после трубчатой печи и шахтного реактора, неизменность гидравлических сопротивлений в этих аппаратах, равномерность нагрева реакционных труб. О достижении такого состояния судят по одинаковой температурной окраске наружных стенок труб и однородности свечения всего трубного экрана печи.

Продолжительность работы промышленных катализаторов блока риформингов снижается при возникновении аварийных ситуаций на агрегатах. Особую опасность для катализатора в трубчатых печах представляют следующие факторы, которые квалифицируются как экстремальные:

- прекращение подачи водяного пара на конверсию: даже кратковременный перегрев вызывает отложение углерода на поверхности и в порах катализатора и разрушение;
- попадание на катализатор, особенно во время пуска блока риформинга, влажного водяного пара и его конденсации на катализаторе;
- проскок сернистых соединений и отравление ими катализатора: при этом снижается его активность и возникают перегретые участки на реакционных трубах.

Во всех этих случаях в катализаторе наблюдаются структурные изменения, вызывающие снижение его активности, разрушение гранул, рост гидравлического сопротивления в трубчатой печи, уменьшение срока эксплуатации катализатора. При этих явлениях перегреваются трубы и участки на них, что, в свою очередь, сокращает время промышленной эксплуатации самих труб. Характер этих последствий зависит от вида экстремального воздействия, его объемного фактора и продолжительности.

Подобно большинству катализаторов, никелевые катализаторы риформингов очень чувствительны даже к низким концентрациям определенных примесей, которые могут присутствовать в исходном сырье. Наиболее часто встречающиеся яды - это сера, галогены, фосфор и свинец. Некоторые из них приводят к необратимому отравлению катализатора. Другие оказывают только временные действия, и каталитическая активность восстанавливается до нормального уровня, если снова обеспечивается чистота исходного сырья.

Наиболее часто на практике имеем дело с серой, так как она присутствует в исходном природном газе.

Проскок сернистых соединений через систему сероочистки и попадание их на катализаторы блока риформингов - серьезное нарушение технологии, вызывающее отравление и дезактивацию катализаторов в трубчатых печах. По регламентным нормам для крупнотоннажных агрегатов аммиака общее содержание сернистых соединений в природном газе не должно превышать  $50 \text{ мг/м}^3$ , и после сероочистки оно должно быть не более  $0,5 \text{ мг/м}^3$ . Однако в ряде случаев содержание сернистых соединений в исходном природном газе

достигает  $200 + 250 \text{ мг/м}^3$  и больше, что требует частой замены цинкового поглотителя. Такие колебания связаны в основном с переключением источников газоснабжения предприятия, а также с сезонными колебаниями температуры (особенно в зимнее время).

Отравление никелевого катализатора наступает в результате хемосорбции яда на поверхности активного металла с образованием каталитически неактивных сульфидов, оксидов, хлоридов и т.д. Для дезактивации катализатора достаточно отравление лишь незначительной части поверхностных атомов никеля. Полное отравление катализатора эндотермической паровой конверсии (20% NiO) при температуре  $780^\circ\text{C}$  на выходе из труб и давлении 3,2 МПа наступает при адсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  порядка  $3 \cdot 10^{-5} \text{ г S/г Ni}$ . При этих условиях серой блокируется около 70% поверхности никеля. Но отравление это обратимо. При повышенных температурах и высоких концентрациях водорода сульфид никеля гидрируется и сера переходит в газовую фазу в виде сероводорода.

Реакция взаимодействия никеля с сероводородом обратима:



Моносulfид никеля NiS устойчив только при низких температурах; при  $797^\circ\text{C}$  он плавится и разлагается с образованием сульфидов общего состава  $\text{Ni}_x\text{S}_y$  ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ,  $\text{Ni}_6\text{S}_5$ ). С повышением температуры отравление никелевого катализатора серой уменьшается.

Вследствие образования сульфидов никеля на поверхности никелевых катализаторов конверсии углеводородов отравление их наблюдается при значительно меньших концентрациях сероводорода, чем это требуется для образования равновесной фазы сульфида никеля.

Отравляющее действие органических сернистых соединений на никелевый катализатор аналогично действию сероводорода, т.к. в процессе конверсии метана водяным паром органические соединения серы (например, сероуглерод) превращаются в сероводород по реакциям:



Отравление катализатора серой при  $600^\circ\text{C}$  практически необратимо. Процесс отравления серой при  $700^\circ\text{C}$  в значительной

степени обратим. При 800 °С отравление серой обратимо, хотя и в этом случае часть активной поверхности никеля претерпевает необратимые изменения.

Хлор и другие галогены способны вызвать такое же сильное отравление как и сера, но при гораздо меньших концентрациях яда (примерно в три раза). При низких концентрациях действие хлора обратимо. Концентрация хлора более чем на порядок превышающая ПДК, вызывает необратимое отравление вследствие спекания селективной поверхности кристаллитов.

Другим каталитическим ядом является мышьяк. Действие мышьяка подобно действию серы. Потеря производительности катализатора заметна по увеличению содержания метана на выходе и по перегреву труб, особенно в верхней части. В случае серьезного отравления мышьяком стенки реакционной трубы перед загрузкой нового катализатора необходимо очистить механически. Простое пропаривание неэффективно.

Активность никеля также снижается некоторыми металлами. Исходное сырье должно быть очищено от меди и свинца, так как они накапливаются в катализаторе. Концентрации свинца до 3 ppm могут быть допустимы только в течение короткого периода (нескольких дней). Серебро и ванадий ведут себя подобным образом. Кадмий, который может выделяться в небольших количествах из катализатора сероочистки на основе оксида цинка, не дает заметного эффекта.

### **Принципы технологии двухступенчатой парогазовой конверсии природного газа.**

Очищенный от сернистых примесей природный газ выходит из реакторов сероочистки поз.102-ДА/ДВ с температурой 343+371 °С и давлением, определяемым регулятором давления на выходе газа из сероочистки, смешивается с паром среднего давления (41,0 кгс/см<sup>2</sup>) в соотношении водяного пара к углероду 3,5:1. Это соотношение регулируется и регистрируется, т.к. является одним из основополагающих параметров. В настоящее время разработаны и внедрены в производство новые катализаторы конверсии метана, позволяющие работать при более низких соотношениях (около 2,5). Затем парогазовая смесь поступает в змеевик, расположенный в конвекционной зоне печи первичного риформинга и подогревается до температуры 510 °С.

Подогретая паровоздушная смесь через 12 распределительных коллекторов распределяется в 504 реакционные трубы, заполненные никелевым катализатором. Реакционные трубы расположены в радиантной камере печи первичного риформинга. Радиантная зона обогревается 260 потолочными горелками, рассчитанными как на сжигание природного газа, так и на сжигание смеси природный газ/синтез-газ (продувочные газы). Горелки расположены в 13 рядов по 20 горелок в ряду. Пламя горелок направлено сверху вниз. Печь работает под разрежением, которое в верхней части радиантной зоны составляет 5 мм водн.столба.

Большая единичная мощность агрегатов, обеспечивая значительное (до 20 %) снижение себестоимости продукции и удельных капиталовложений, предъявляет высокие требования к надежности оборудования [1]. Это особенно относится к трубчатой печи риформинга, на долю которой приходится 26 % остановок агрегата [1]. Аварийная остановка печей длится от 5 до 15 рабочих дней.

В печах наиболее ответственными элементами, работающими при давлении до 4 МПа и температуре стенки около 1000 °С, являются трубчатые реакторы, изготавливаемые из высоколегированных сплавов. Длительность безаварийной работы печи определяется максимальной (рабочей) температурой стенки реакторов; эта температура зависит как от условий подвода тепла от греющих дымовых газов, так и от интенсивности отвода тепла от стенки реакционных труб к технологическому потоку.

Подвод тепла к поверхности труб неодинаков и зависит от коэффициентов освещенности по окружности и по высоте трубы. При одинаковых условиях освещенности реакторов температура металла зависит также от интенсивности отвода тепла от стенки реактора к технологическому потоку и от активности катализатора. Экспериментально показано [3] на промышленных катализаторах, что в процессе конверсии при давлениях от 0,5 до 4 МПа, объемных скоростях до 5000 ч<sup>-1</sup> и температурах от 600 до 900 °С практически достигается равновесие по составу конвертированного газа. Таким образом, можно предположить, что при промышленных объемных скоростях до 2000 ч<sup>-1</sup> температура реакционных труб в нормальных условиях эксплуатации (отсутствие отравления катализатора) зависит от интенсивности отвода тепла.

Интенсивность теплоотдачи от стенки к газовому потоку определяется коэффициентами эффективной теплопроводности и теплоотдачи в пристенной зоне. Обе эти величины зависят от техно-



логических параметров процесса, теплофизических свойств газового потока, формы и геометрических характеристик зернистого слоя. Следовательно, вопросы надежности работы трубчатой печи можно решить, связав максимальную температуру стенки реактора с параметрами, определяющими интенсивность теплоотдачи.

В радиационной камере существующих высокотемпературных печей для конверсии углеводородов [2] реакционные трубы находятся в разных условиях обогрева как из-за наличия торцевых стен, являющихся вторичными излучателями [6], так и из-за особенностей конструкций трубчатого экрана [7]. Число реакционных труб, находящихся в различных условиях обогрева, по сравнению с основной частью трубчатого экрана, колеблется от 2 до 20 %. Средний коэффициент неравномерности освещенности по окружности, определяющей интенсивность подвода тепла [8], превышает величину этого коэффициента для большей части труб на 8+40 %. Это различие в коэффициентах освещенности трубного экрана приводит к разнице в величинах максимальной температуры поверхности реакционных труб, а следовательно к их перегреву.

Коэффициент освещенности оказывает влияние на величину максимальной температуры стенки реакционной трубы при фиксированном перепаде давления и заданном расходе конвертированного газа. Для однорядного экрана разница в величинах  $T_{\max} \sim 15$  градусов (разница в освещенности труб - 9 %), что приводит к сокращению срока службы труб на 8000 ч и снижению эффективности работы всей печи. В этом случае для повышения надежности работы печи необходимо выравнивать максимальную температуру стенок труб по всей печи.

Трубы, которые лучше освещены, перегреваются из-за большего притока тепла. Для передачи большего количества тепла технологическому потоку при меньшей температуре стенки труб необходимо снизить температуру газового потока или интенсифицировать процесс теплоотдачи. Более простым является путь уменьшения температуры технологического потока, зависящий от расхода сырья и интенсивности теплообмена. При увеличении расхода сырья температура технологического потока уменьшается, что способствует повышению съема тепла и снижению температуры стенки трубы. Перепад давления в слое катализатора возрастает при увеличении расхода сырья. Таким образом, чтобы получить желаемый эффект, т.е. чтобы в трубах с большей освещенностью увеличился расход технологического потока, их надо загрузить катализатором, слой



которого имел бы меньшее сопротивление, чем в основной массе труб. С этой целью, необходимо оценить гидравлическое сопротивление слоя и подобрать катализатор применительно к необходимому увеличению расхода сырья.

Для снижения температуры стенки наиболее нагретых труб предлагается способ дифференцированной загрузки катализатора. Он заключается в том, что в трубы с большей освещенностью загружают никельсодержащий катализатор большего размера, чем в трубы с более низким коэффициентом освещенности.

В процессе эксплуатации реакционных труб за счет пульсаций потоков технологического и дымовых газов, изменения расхода топливного газа (в пределах величин автоматического регулирования), а также из-за аварийных и плановых остановок печи происходит изменение внутреннего диаметра реакционной трубы и, связанное с этим, разрушение и уплотнение катализатора. При этом освободившийся объем занимает свежий катализатор из части реакционной трубы, находящейся вне радиационной камеры. Для реакционных труб диаметром 114x21 мм объем катализатора, загружаемого вне радиационной камеры, составляет 8+10 %. В реакционных трубах печи по мере работы катализатора возрастает перепад давления технологического потока. Если предположить, что за время службы катализатора происходит его уплотнение на объем катализатора, находящегося вне радиационной камеры, то можно вычислить изменение перепада давления и температуру стенки реакционной трубы. Анализ практических данных показывает, что перепад давления к концу срока службы катализатора увеличивается в 1,3 раза, а расчетная температура стенки реакционных труб снижается на 5 градусов.

Общий объем катализатора, загруженного в реакционные трубы, составляет 20,3 м<sup>3</sup>. При температуре примерно 820 °С и давлении 33,0 кгс/см<sup>2</sup> из первичного риформинга выходит частично конвертированный газ с содержанием примерно 68,9 % водорода и приблизительно 10,1 % метана (в пересчете на сухой газ).

Рабочей переменной величиной в этом процессе является температура. При повышении температуры конверсии содержание метана и диоксида углерода на выходе из труб уменьшается и увеличивается содержание оксида углерода в выходящем газе. Понижение температуры дает обратные результаты. Давление в системе риформингов фиксированная величина и поэтому оно не рассматривается как рабочая переменная величина. Однако, необходимо помнить, что

повышение давления дает такой же результат, как и понижение температуры.

Помимо того, что наличие водяного пара в достаточном количестве имеет важное значение для предотвращения зауглераживания катализатора, увеличение соотношения пар:газ сдвигает реакции конверсии вправо с чистым уменьшением содержания метана и оксида углерода, с увеличением содержания водорода и диоксида углерода в конвертированном газе. Такое ведение технологического процесса ведет к увеличению расхода энергии и вспомогательных средств. По этой причине и по некоторым другим менее важным, процесс необходимо вести максимально приближающимся к расчетным параметрам.

Основное назначение печи первичного риформинга - обеспечить тепло для реакции конверсии метана. Однако, помимо радиантной камеры печь первичного риформинга имеет и конвекционную зону, предназначенную для утилизации тепла дымовых газов. В конвекционной зоне располагаются:

- змеевики пароперегревателя;
- змеевик подогрева парогазовой смеси;
- змеевик подогрева паровоздушной смеси;
- змеевик подогрева питательной воды;
- змеевик подогрева топливного газа.

Помимо 260 потолочных горелок печь риформинга оборудована 24 горелками пароперегревателя и 12 туннельными горелками. При номинальной нагрузке по природному газу на технологию горелки пароперегревателя не работают. Ими пользуются в пусковые и остановочные моменты, при этом очень важно следить за количеством вырабатываемого пара во избежание вывода из строя пароперегревателя. Туннельные горелки также применяются только в момент пуска вспомогательного котла, когда еще потолочные горелки не работают, для обеспечения тепла, в основном для подогрева питательной воды.

При температуре конвертированного газа, выходящего из реакционных труб, около  $820+823^{\circ}\text{C}$ , температура дымовых газов составляет  $1049^{\circ}\text{C}$ . Отработанные дымовые газы перед дымососами имеют температуру  $190+200^{\circ}\text{C}$ . Это тепло также можно использовать, установив, например, после штатных дымососов теплообменники для подогрева теплофикационной воды.

Нормальное горение горелок обеспечивается тщательным их регулированием, чисткой, контролем подачи первичного и вторич-

ного воздуха на горение. О качестве горения судят по содержанию кислорода в дымовых газах, оно не должно превышать 3 %.

Следует отметить, что горячие дымовые газы выходят из радиантной секции через 13 расположенных в шахматном порядке кирпичных туннелей, проходящих между рядами труб на поде печи. Шахматное расположение отверстий в стенках туннеля избрано для того, чтобы регулировать и направлять поток дымовых газов через радиантную секцию, обеспечивая таким образом, эффективное распределение и равномерный контакт дымовых газов с реакционными трубами по всей длине труб в каждой части топки.

Используемые на обеих ступенях парогазовой конверсии природного газа никелевые катализаторы отличаются по физико-химическим, механическим и другим характеристикам. Паровая конверсия метана во многом определяет технико-экономические показатели всего процесса производства аммиака.

Одним из источников экономии энергоресурсов является снижение соотношения пар:углерод на стадии паровой конверсии в трубчатой печи. Естественно, что в результате снижается количество пара на всех последующих стадиях.

Трубчатая печь является очень сложным аппаратом. В связи с этим важно учитывать следующие обстоятельства. Температура катализаторного слоя по высоте трубы изменяется параллельно ходу газа - на входе 500 °С, на выходе - 800 °С, причем, первые два метра слоя играют, в основном, роль подогревателя. Вследствие гидродинамической неоднородности температура по диаметру трубы, а также по сечению печи изменяется, поэтому трубы, находящиеся в разных частях печи, нагреты в разной степени. Однако температура стенки трубы не должна превышать 920 °С. В этой связи необходимо отметить, что распределение температуры и топливного потока в большой мере зависит от конструкции печи. Фирма «Haldor Topsøe» рассчитала тепловые потоки для печей с верхним и боковым нагревом на основе температурных профилей по собственным компьютерным программам.

Температурный профиль трубы первичного риформинга с верхним нагревом имеет положительный максимум, приблизительно на 1/3 длины трубы. В печи с боковым нагревом температура стенки трубы возрастает постепенно и достигает максимального значения на выходе. Профиль теплового потока печи риформинга с верхним нагревом имеет острый максимум в верхней части трубы - в том месте, где температура трубы достаточно велика. В печи риформинга с

боковым нагревом профиль теплового потока намного более полон, выраженные максимумы отсутствуют, и хотя средний тепловой поток намного выше, чем в печи риформинга с верхним нагревом, локального увеличения теплового потока не происходит.

Кроме того, температура стенки трубы в той точке, где тепловой поток достигает максимума, намного ниже для печи с боковым нагревом, чем для печи с верхним нагревом. В печи с верхним нагревом труба находится в более жестких условиях, поскольку при максимальном значении теплового потока труба имеет более высокую температуру. Это значит, что для одних и тех же значений максимального теплового потока трубы в печи с боковым нагревом подвергаются меньшему напряжению, и поэтому могут иметь более тонкие стенки (при одинаковом диаметре) или больший диаметр (при одинаковой толщине стенок). Необходимо, кроме того, иметь в виду, что катализаторный слой в трубчатой печи имеет высокое сопротивление.

В соответствии с вышеизложенным, вклад в повышение производительности трубчатой печи за счет катализатора может складываться из нескольких составляющих.

Увеличение активности катализатора может привести к снижению температуры начала реакции, т.е. к более эффективному использованию контакта, сокращению объема, который играет роль подогревателя, до 1-1,5 м<sup>3</sup>. Для снижения гидродинамической неоднородности предлагаются различные варианты упорядоченной загрузки труб, а для уменьшения гидравлического сопротивления разработаны катализаторы сложной геометрической формы (фирма «Topsое»), обладающие высокой геометрической поверхностью. Имеются катализаторы с гранулами в форме колец Рашига с внутренними перегородками. Известны катализаторы (фирмы «Topsое»), выполненные в виде таблеток сравнительно большого диаметра с отверстиями, параллельно оси таблеток. С целью выравнивания температуры в трубах по сечению печи рекомендуется применять дифференцированную загрузку труб: так, в трубы, которые нагреваются в большей степени, помещается более крупный катализатор, в результате чего уменьшается их сопротивление, повышается количество проходящего газа и, следовательно, снижается температура.

Применение более активного катализатора с учетом вышеизложенных приемов позволит увеличить производительность печи.

Еще одним важным моментом является «отклик» печи на изменение активности катализатора. Такие изменения неизбежны

ввиду старения катализатора и его возможного отравления, например, серой. Печи риформинга всех типов обычно имеют большой запас по каталитической активности, и степень конверсии определяется теплопередачей. Это значит, что существенные потери активности катализатора возможно никак не скажутся на степени конверсии при весьма незначительном увеличении температуры нижней части трубы, для этого есть возможность увеличить подвод тепла. Однако существенно изменится температура стенки верхней части трубы. Уменьшение активности означает подавление реакции и, поскольку при этом потребляется меньше количество тепла, температуры возрастают. В печи с верхним обогревом это означает, что соответственно увеличивается и максимальная температура стенки трубы, поскольку максимум распределения температуры по трубе приходится на верхнюю часть трубы. Поэтому трубы должны быть с большим запасом по сравнению с максимальной температурой в начале эксплуатации, либо со временем необходимо уменьшить производительность аппарата, поскольку общее снижение нагрева является единственным способом уменьшения тепла, подводимого к верхней части трубы. Помимо того, существует опасность осаждения на горячей стенке трубы углерода, что создаст дополнительные проблемы в эксплуатации аппарата и приведет к образованию, так называемых, «горячих полос» - очень высоких температур стенки в узкой области с четко очерченными границами.

Вспомогательный котел по конвекционной части соединен с конвекционной зоной печи первичного риформинга примерно посередине между двумя змеевиками пароперегревателя. Такое соединение дает дополнительное количество дымовых газов с температурой 1049 °С и этим обеспечивается необходимый нагрев рабочих сред, идущих по змеевикам конвекционной зоны печи первичного риформинга.

При работе печи первичного риформинга необходимо внимательно следить за тем, чтобы тяга в основании печи первичного риформинга никогда не превышала 80 мм водяного столба (нормально она равна 15 мм водяного столба). В противном случае может произойти смещение пода и стен печи, достаточно большое, чтобы повредить огнеупорную футеровку сдвигом кирпичей и т.д.

Реактор вторичного риформинга поз.103-Д (рис.3.2) представляет собой футерованный монокристаллическим огнеупором аппарат, содержащий один слой катализатора. Катализаторный слой состоит из двух типов контакта: верхняя часть слоя содержит 6,7 м<sup>3</sup>

высокотемпературного хромового катализатора, а нижняя часть состоит из 31,9 м<sup>3</sup> высокоактивного никелевого катализатора. Слой хромового катализатора, имеющий высокую температуру плавления, служит для защиты нижнего высокоактивного никелевого катализатора от чрезмерной температуры, возникающей при сгорании в токе воздуха газа, поступающего из первичного риформинга во вторичный.

Общее количество катализатора, загружаемого во вторичный риформинг, эквивалентно объемной скорости 4200 ч<sup>-1</sup> в пересчете на общий поток технологического газа.

Реактор вторичного риформинга технологически предназначен для остаточной конверсии метана с 10,1 % до 0,35 % в пересчете на сухой газ и подготовки азотоводородной смеси в стехиометрическом соотношении водород : азот.

Частично конвертированный газ из первичного риформинга входит в верхнюю часть реактора вторичного риформинга по касательной вокруг центрально расположенной входной воздушной трубы. Технологический воздух из воздушного компрессора поз.101-J (рис.3.3) вместе с дополнительным водяным паром, подогретый в паровоздушном змеевике конвекционной зоны примерно до 482 °С, через смеситель (горелку) поступает в реактор. Вихрь входящего технологического газа усиливается при прохождении через фиксированные распределительные лопасти смесителя, расположенные вокруг штуцера входной линии. Смесь воздуха с водяным паром из смесителя воздушной линии тщательно перемешивается с вихрем технологического газа, распределяя тепло, выделяющееся при горении, по всей поверхности слоя катализатора. Смесь водяного пара и частично конвертированного газа, входящая во вторичный риформинг, имеет температуру в пределах 834 °С, а паровоздушная смесь имеет температуру 482 °С.

Объем подаваемого в реактор воздуха обуславливается стехиометрическим соотношением водород:азот, необходимым для синтеза аммиака. Тепло, выделяющееся при горении газа, обеспечивает реакцию остаточной конверсии метана до 0,35 %. Выходящие газы, имеющие температуру 1002 °С, обеспечивают генерирование пара в котлах-утилизаторах.

Для максимальной эффективности всего процесса конверсии необходимо, чтобы на стадии сжигания газа конверсия происходила как можно полнее. Использование энергии, выделяющейся при горении газов, понижает расход топлива в печь первичного риформинга

поз.101-Д. Однако, ввиду того, что количество воздуха, подаваемого во вторичный риформинг определяется стехиометрическим соотношением водород: азот, ясно, что степень конверсии в большей мере зависит от соответствующей регулировки температуры в печи первичного риформинга.

При изменении расхода воздуха, подаваемого во вторичный риформинг, необходимо тщательно следить за температурой в реакторе и регулировать при этом поступление тепла из первичного риформинга. Это производится путем изменения нагрузки по топливу на горелки печи первичного риформинга. Увеличение расхода воздуха во вторичный риформинг повышает температуру в реакторе, поэтому для компенсации, в зависимости от обстоятельств, следует уменьшить расход топлива на первичный риформинг или увеличить расход водяного пара во вторичный риформинг. Когда условия оптимальны и требуется изменить поток питающего газа (технологическую нагрузку), необходимо пропорционально изменить (в том же направлении) поток воздуха, чтобы сохранить необходимое стехиометрическое соотношение водород: азот.

При увеличении расходов во вторичный риформинг подача воздуха должна производиться с особой тщательностью, чтобы ни на один момент не допустить присутствия свободного кислорода в газе, поступающем в реактор. При прекращении поступления природного газа в первичный риформинг подача воздуха во вторичный риформинг должна быть немедленно прекращена.

Смеситель-горелка для смешивания газа с воздухом во вторичном риформинге рассчитана на получение широкого, плоского, веерообразного пламени для равномерного распределения тепла по всей площади непосредственно над слоем катализатора как при расчетных, так и близких к ним потоках. Хотя температура в этом месте никогда не была точно измерена, приблизительное значение находится где-то в районе 1900÷2000°C. Следовательно, скорость потока смеси воздуха и водяного пара, обеспечивающего охлаждение кончика горелки, подвергающейся действию столь высокой температуры, имеет критическое значение.

При пониженной производительности установки перепад давления по штуцеру горелки значительно ниже расчетного, поэтому смешение воздуха и конвертированного газа из первичного риформинга может ухудшаться.

Чтобы поддерживать требуемый поток через смеситель-горелку вторичного риформинга при всех уровнях производительности



агрегата и избежать чрезмерной температуры на поверхности смесителя, необходимо вводить большее количество водяного пара во входной контур подачи воздуха или понижать рабочее давление в первичном риформинге.

### 3.1 Новое в технологии риформингов.

Фирма «Uhde» разработала новую технологию риформинга, в которой тепло технологических газов, выходящих из вторичного риформинга, используется для проведения конверсии природного газа в первичном риформинге, вместо тепла, получаемого при сжигании топливного газа в горелках печи. Этот процесс будет описан подробно.

Вторая разработка фирмы «Uhde» - это новая конструкция печи первичного риформинга с нижним расположением передаточного коллектора. Здесь мы только схематически покажем конструкцию печи и отдельных ее узлов, т.к. принцип ее работы специалистам понятен по работе печей конструкции Kellogg, кратко приведем основные технологические решения (рис.3.4).

#### Комбинированный автотермический риформинг (КАР).

В новом процессе парового риформинга отсутствует печь первичного риформинга с огневым обогревом. Для проведения парогазовой конверсии природного газа используется тепло технологического газа, отходящего из реактора вторичного риформинга.

На рис.3.4 показаны основные стадии процесса:

- первичный каталитический паровой риформинг;
- частичное окисление;
- адиабатический каталитический паровой риформинг (по желанию);
- теплообмен.

Все три (или четыре) стадии совмещены в одном аппарате и из-за своей компактности он получил название «комбинированный автотермический реактор риформинга» - КАР.

Новый реактор имеет следующий вид (рис.3.5):

1 - ввод парогазовой смеси; 2 - зона теплообмена; 3 - окислитель; 4 - камера частичного охлаждения; 5 - изоляция; 6 - трубы с катализатором первичного риформинга; 7 - трубы вокруг трубы риформинга



(труба в трубе); 8 - продукты реакции.

Для КАР характерны в основном три проблемы:

1. Ввод окислителя в поток, выходящий из труб риформинга, обеспечивающий надлежащее перемешивание реагентов и достаточное время пребывания газов в камере частичного окисления.
2. Конструкция устройства для усиления теплообмена с целью достижения оптимальных температур и проблемы теплового расширения этих устройств.
3. Вопрос эффективного размещения катализатора вторичного риформинга.

Трубчатая решетка, на которой держатся все трубы, имеет слоистую конструкцию и служит для распределения парогазовой смеси по отдельным трубкам риформинга. Процесс парогазовой конверсии первичного риформинга протекает в трубках, заполненных катализатором. Трубы обогреваются газом, возвращающимся из камеры частичного окисления. Частично конвертированный газ, выходящий из труб риформинга, и окислитель поступают через форсунки в камеру частичного окисления. В этой камере они поддерживают общий тепловой баланс процесса и обеспечивают окончательный состав конвертированного газа (это в случае, если отсутствует стадия вторичного каталитического риформинга).

Для решения проблемы теплообмена применена установка внешних труб вокруг каждой реакционной трубы, обеспечивающая наличие кольцевых пространств. Этим решаются все проблемы теплопередачи и теплового расширения. Внешние трубки подвешиваются к трубной решетке, а их нижние концы располагаются в зоне умеренных температур, так что они не подвержены сильному напряжению.

Для решения первой проблемы следует все потоки продуктов реакции подавать глубоко в зону частичного окисления после введения в них окислителя. В противном случае не достигается эффективная конверсия метана.

Для процесса КАР важно, чтобы конвертированный газ (выходящий из труб риформинга) и окислитель, входящие в мертвую зону камеры частичного окисления, были хорошо перемешаны и оставались бы в этой зоне до достижения требуемых равномерных температур и состава газа. Число и место расположения форсунок для ввода окислителя, их размер и направление выбираются так, чтобы они создавали вихревой поток в камере. Все это является предме-

том НОУ-ХАУ фирмы.

Зона относительного затухания вихревого потока в центре его является той зоной, где поток направляется в сторону мертвого сектора камеры, а возвращается он по стенке. Поэтому газ поступает в зону трубы исключительно с периферии, поэтому отсутствуют вертикальные потоки вверх между выходами труб риформинга.

На качество получаемого газа, а также на расход окислителя не влияет, проводилась ли реакция во вторичной зоне как частичное окисление, или применялся катализатор вторичного риформинга. Происходит это ввиду того, что тепловой баланс КАР можно регулировать путем утилизации тепла, поступающего из зоны вторичного риформинга, и путем подачи эндотермического тепла в зону первичного риформинга.

Основные отличия при применении катализаторов вторичного риформинга, являющегося НОУ-ХАУ фирмы:

- температура в зоне частичного окисления снижается на 250 °С;
- в результате меньше становится потребность в тепле, а отсюда и меньше становится зона, необходимая для теплопередачи на стадии первичного риформинга.

### **Отличительные особенности КАР.**

1. Трубы в трубных пучках можно устанавливать и снимать по одной.
2. Каждый пучок труб можно заглушать отдельно от других.
3. Каждый КАР может быть оборудован отделением вторичного риформинга, а может быть и без такового.
4. Теплопередача в трубах риформинга идет за счет конвекции со встречным потоком.
5. Вся система свободно расширяется без применения каких-либо компенсаторов.
6. Трубы риформинга не испытывают никаких нагрузок от давления системы и поэтому, по меньшей мере теоретически, ожидается, что срок их службы не ограничен.
7. Отсутствуют входной и выходной коллекторы, пигтейли, передаточный коллектор, керамический свод.
8. Отсутствует паровой котел высокого давления, в который поступал бы газ под давлением и температурой примерно 1000 °С.

9. Отсутствуют вентиляторы, конвекционная зона, труба.
10. Поверхность, требующая огнеупорного покрытия, сократилась примерно на 90 %.
11. Сократилась площадь установки и затраты на строительные и монтажные работы примерно на 90 %.

Фирма «Uhde» наряду с разработкой КАР предлагает потребителям также вариант агрегатов с трубчатой печью парогазовой конверсии метана.

Отличительной особенностью новой печи является то, что передаточный коллектор находится снизу печи. Имеется подогрев воздуха для обеспечения экономичности работы потолочных горелок печи. Вместо огневого подогревателя на стадии сероочистки нагрев газа происходит в конвекционной зоне печи первичного риформинга.

Вторичный риформинг также с водяной рубашкой, однако с более совершенной внутренней конструкцией.

### **Риформинг фирмы «Uhde».**

Принципиальная технологическая схема парогазовой конверсии природного газа и конверсии СО фирмы «Uhde» представлена на рис.3.4.

Трубчатая печь 1 традиционно состоит из двух зон: радиантной и конвекционной. В зависимости от конкретного проекта в радиантной зоне может быть расположено 540 или 630 реакционных труб. В конвекционной зоне расположены змеевики для подогрева (по ходу дымовых газов): пара высокого давления (пароперегрев второй степени), природного газа в смеси с паром после аппаратов сероочистки, технологического воздуха для вторичного риформинга, природного газа для стадии сероочистки, воздуха для горения.

Как видно, исключение отдельного огневого подогревателя для стадии сероочистки дает существенную экономию природного газа на топливо, этому также способствует подогрев воздуха для горения на обогрев печи первичного риформинга. Подобные агрегаты по проекту Uhde работают с энергопотреблением на уровне 7 Гкал/т аммиака.

Основные технологические показатели стадии:

- |   |           |
|---|-----------|
| - соотношение пар:углерод   | - 3,0 : 1 |
| - температура парогазовой смеси, на входе в первичный риформинг, °С | - 530+580 |
| - давление на выходе из первичного                                  |           |

риформинга, бар	- 39+43
- содержание метана на выходе из первичного риформинга, %	- 13+15
- содержание метана на выходе из вторичного риформинга, %	- 0,3+1,0
- температура подогрева технологического воздуха, °С	- 520+600
- температура воздуха для горения, °С	- 350+440
- температура перегретого пара давлением 125 бар, °С	- 530
- температура дымовых газов на выходе, °С	- 120+160.

Подогретый природный газ поступает на обессеривание в аппараты сероочистки 2, выходя из них после подогрева, поступает на конверсию в смеси с паром в реакционные трубы печи первичного риформинга.

Выйдя из реакционных труб в сборные коллектора через передаточный коллектор, расположенный внизу под печью первичного риформинга, конвертированный газ поступает по центральной трубе шахтного реактора в верхнюю часть аппарата на слой катализатора. В реактор, как обычно, подается технологический воздух. Пройдя слой катализатора, конвертированный газ через боковой штуцер выходит и поступает на котел-утилизатор 4, где происходит генерирование пара высокого давления. Отдав часть тепла в котле-утилизаторе, конвертированный газ поступает в аппарат 5, где расположен перегреватель первой ступени для пара высокого давления. Дальнейший перегрев пара происходит в конвекционной зоне печи первичного риформинга. Горелки пароперегревателя второй ступени здесь исключены, что также приводит к экономии природного газа на топливо.

Дальше конвертированный газ поступает на стадию двухступенчатой конверсии CO. Проходит аппарат ВТК CO, поступает в котел-утилизатор 7, где также происходит генерирование пара высокого давления и поступает в аппарат 8 НТК CO, выходя из которого поступает в подогреватель питательной воды 9. Охлажденный газ с температурой 220+240 °С поступает на стадию очистки от CO<sub>2</sub>.

Легко увидеть экономичность описанной схемы по сравнению со схемами, эксплуатируемыми на заводах Украины и СНГ.

Фирма «Kellogg» предлагает технологию риформинга KRES. KRES заменяет собой сложный горелочный паровой риформинг

(трубчатую печь) посредством использования уникальной технологической конфигурации, состоящей из огневого подогревателя и теплообменника с уникальной конструкцией.

Смешанное и подогретое сырье - обессеренный природный газ и пар, поступают параллельно в реактор-теплообменник и в автотермический шахтный риформинг. Окислитель, пар и часть природного газа подаются отдельно в специально сконструированную зону смешения на входе в автотермический риформинг. Внутри вторичного риформинга происходят две основные реакции: экзотермическое частичное окисление природного газа и эндотермическая конверсия природного газа с паром.

Выходящий из автотермического риформинга газ с температурой около  $980+1010^{\circ}\text{C}$  поступает в межтрубное пространство реактора-теплообменника. Остальная часть углеводородного сырья и пара (которая не поступала в автотермический риформинг) подается в трубное пространство реактора-теплообменника. По мере протекания паровоздушной смеси по трубкам она контактирует с традиционным катализатором паровой конверсии, применяемым для ускорения реакции конверсии. Тепло, необходимое для этой реакции, поступает от газов, находящихся в межтрубном пространстве, которые состоят из смеси газов, прореагировавших в автотермическом реакторе и в трубках. После теплообмена с газами, находящимися в трубках, газы межтрубного пространства покидают теплообменник для дальнейшей обработки.

Реактор-теплообменник (рис.1.14) установки KRES является кожухотрубным теплообменником с трубками, открытыми с одной стороны. Трубки, заполненные катализатором, подвешены на простой трубной доске, расположенной на холодном конце теплообменника. Благодаря открытой конструкции трубки могут расширяться независимо, без каких-либо ограничений для удлинения. К тому же, перепад давления между внутренней и наружной поверхностью трубки ограничивается перепадом давления на трубках. Данная конфигурация трубок, являющаяся предметом НОУ-ХАУ фирмы, делает KRES уникальным.

Значительная выгода от использования KRES состоит в уменьшении выбросов  $\text{NO}_x$  и  $\text{CO}_2$ . Это происходит из-за того, что благодаря использованию отходящего печного газа выбросы с потоком газа сокращаются примерно на 40 %.

Утилизация тепла отходящих газов в системе KRES происходит в единственном теплообменнике, который генерирует пар высо-

кого давления. Эта новая конструкция в KRES исключает теплообменник для перегрева пара.

### **Очистка от оксидов азота дымовых газов печи первичного риформинга агрегатов синтеза аммиака.**

Печи первичного риформинга метана ППП-1360, предназначенные для получения технологического газа при производстве аммиака, являются крупными потребителями тепловой энергии. Топливом служит природный газ.

Существующая технология производства аммиака основана на стадии его выделения из азотоводородной смеси с образованием значительных количеств танковых и продувочных газов, использование которых взамен части топливного природного газа является существенным резервом экономии топлива.

Однако, сжигание газа, содержащего химически связанный азот в виде  $\text{NH}_3$ , приводит к увеличению выбросов оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ), которые составляют основную долю в суммарной токсичности продуктов сгорания газообразного топлива.

Чтобы предотвратить увеличение загрязнения воздушного бассейна при использовании танковых и продувочных газов, необходимы мероприятия, уменьшающие выбросы  $\text{NO}_x$ .

Анализ существующих методов уменьшения выбросов  $\text{NO}_x$  при сжигании топлива показал, что высокой эффективностью обладают режимные методы, направленные на понижение максимальной температуры горения и снижение концентрации окислителя в зоне горения, а также специальные методы сжигания, организация ступенчатого сжигания топлива, применение форсунок с асимметричным распределением топлива и другие. Режимные методы снижения оксидов азота в дымовых газах энерготехнических установок широко распространяются как в нашей стране, так и за рубежом.

Немецкие ученые пришли к выводу, что уменьшение коэффициента избытка воздуха в топке дает снижение содержания  $\text{NO}_x$  от 160 до 80 мг/м<sup>3</sup> на 1 % снижения  $\text{O}_2$ .

А в результате научно-исследовательских разработок, проведенных в Швенди (ФРГ), отмечается, что рециркуляция части (15+20 % в режиме максимальной нагрузки установки) отходящих газов и повторное их включение в процесс сгорания резко замедляет процесс образования  $\text{NO}_x$ , уменьшая их долю в продуктах сгорания до 70 %.

Другая группа немецких ученых утверждает, что импульсный режим сжигания топлива обладает существенными преимуществами как с точки зрения экономики, так и в плане охраны окружающей среды (достигается высокая эффективность процесса горения, повышенная теплопередача, низкий уровень образования  $\text{NO}_x$ ). В то же время указанный способ имеет недостатки - высокий уровень шума и др. Импульсный сжигатель испытывался группой Гешгольца, как наиболее хорошо используемый.

Горелки нового типа со ступенчатым сжиганием предлагают использовать в целях улучшения экологии французские исследователи. С помощью этих горелок подачи рециркулируемых газов путем подмешивания уходящих газов в аксиальную и тангенциальную направляющие воздуха-окислителя они добиваются снижения образования  $\text{NO}_x$  более чем на 30 %.

Советскими учеными также разработан и запатентован режимный способ очистки от оксидов азота дымовых газов, отличающийся тем, что с целью снижения остаточной концентрации оксидов азота, танковые газы подают в конец пламени потолочных горелок трубчатых печей с помощью зондов. Способ позволяет снизить содержание  $\text{NO}_x$  в дымовых газах от 75 до 43  $\text{мг/м}^3$  на выходе из радиационной части печи.

Английским журналом «Elec World» проведен обзор режимных методов снижения содержания  $\text{NO}_x$  в отходящих газах и приведены следующие данные по эффективности применения этих методов: двухступенчатая подача воздуха в топку, позволяющая снизить концентрацию  $\text{NO}_x$  в отходящих газах максимально на 70 %; применение тарелок с рассредоточенной подачей воздуха - на 30+50 %; рециркуляция газов в зону горения - на 50 %; рециркуляция газов в комбинации со специальными тарелками - на 70 %; дожигание топлива (иногда ступенчато подается не только воздух, но и часть топлива) - на 50+70 %; сжигание топлива с низким избытком воздуха - на 20 %; отключение подачи топлива в часть горелок с подачей через них только воздуха - на 40 %; разделение горелок работающих на обогащенном воздухе и обедненном топливе - на 75 %.

Таким образом, режимные методы уменьшения выбросов  $\text{NO}_x$  при сжигании топлива, достаточно эффективны и не требуют сооружения дополнительных установок или использования дорогостоящих материалов. Однако, применение этих способов не всегда возможно в технологических печах, где температура определяет эффективность процесса теплообмена и, следовательно, нормальное про-



теканье технологического процесса. Для установок такого типа в ряде случаев целесообразно применение методов очистки продуктов сгорания от  $\text{NO}_x$ .

Из известных методов очистки отходящих газов от оксидов азота наиболее современным является метод удаления газообразных загрязнений путем воздействия на них источника излучения высокой энергии: электронного или светового. Начиная с 1986 года, проходят испытания пилотной установки по очистке дымового газа от оксидов азота и серы с помощью пучка электронов на одной из ТЭЦ компании «Badenwerk AC» (ФРГ). Дымовой газ смешивают с аммиаком и подают в реактор, в котором происходит обработка смеси пучком электронов с образованием солей аммония при взаимодействии  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$  с аммиаком. Образовавшиеся частицы солей аммония, отделяющиеся от газовой смеси в фильтре, могут быть использованы в качестве удобрений. С экономической точки зрения, считают ученые, указанный способ имеет значительные преимущества по сравнению с обычно используемыми способами очистки дымовых газов.

Исследователями из ФРГ запатентован способ очистки отходящих газов от  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_2$  с помощью облучения их пучком электронов в реакционной камере типа трубки Вентури при линейной скорости газов  $\geq 20$  м/с и при подводимом напряжении 400 кВ. Время контакта в камере  $0,01 \div 0,5$  с. После реакционной камеры в газ добавляют в виде порошка щелочной реагент -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{CaCO}_3$ , а затем отбирают образовавшийся твердый продукт со скоростью  $5 \div 15$  м/с. Температуру потока отходящих газов поддерживают такой, чтобы она была на  $5 \div 40$  °C выше точки росы.

Подобные методы очистки описаны в литературе, но, к сожалению, ни в одном из источников не указывается достигаемая степень очистки отходящих газов от  $\text{NO}_x$ . Практические примеры очистки газов путем воздействия на них электронного или светового излучения в нашей стране пока не известны, хотя такой способ является перспективным (установка очистки занимает мало места, не производит сточных вод и побочных продуктов, проста в управлении).

В нашей стране для очистки дымовых газов энерготехнических установок и, в частности, печи ППП-1360, широкое распространение получил способ не каталитического гомогенного восстановления  $\text{NO}_x$  аммиаком. Преимущества данного способа заключаются в том, что он прост в практическом применении, не связан с увеличением аэродинамического сопротивления установки, а также не тре-



бует значительных капитальных и эксплуатационных затрат.

Известен способ очистки дымовых газов печи ППР-1360 от оксидов азота гомогенным восстановлением их аммиаком, внедренный на Северодонецком ПО «Азот». Для восстановления оксидов азота в переходную зону технологической печи, расположенную между радиантной и конвекционной камерами, с температурой  $900\pm 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  подают водяной пар и аммиак в направлении, совпадающем с направлением движения дымовых газов. Подачу аммиака осуществляют по центру зоны, водяного пара - по периферии. Аммиак можно использовать в газообразном виде. Предпочтительно использовать аммиак в виде водяного раствора или пароаммиачной смеси при соотношении паров воды и аммиака, равном 1:10. Подача аммиака по центру переходной зоны устраняет каталитическое влияние материала футеровки печи на реакцию окисления аммиака. Коэффициент избытка аммиака по отношению к реакции восстановления  $\text{NO}_x$  до  $\text{N}_2$  составляет 1-2. При исходном содержании  $\text{NO}_x$   $620\text{ мг/м}^3$  и расходе газообразного аммиака порядка  $300\pm 350\text{ м}^3/\text{ч}$  данный способ обеспечивает остаточную концентрацию оксидов азота на выходе из печи не более  $170\text{ мг/м}^3$ .

Известен также способ гомогенного восстановления оксидов азота аммиаком, испытанный на Невинномысском ПО «Азот». В отличие от вышеизложенного, зоной ввода газа-восстановителя в этом случае являются подовые каналы радиантной зоны печи ППР-1360. Контрольные замеры показали, что температура в подовых каналах ( $920\pm 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) соответствует оптимальной температуре процесса и практически не меняется при изменении расхода топливного газа на потолочные горелки печи от  $21000$  до  $22500\text{ м}^3/\text{ч}$ . Ввод газа-восстановителя осуществляется через распределительные трубки, выполненные из нержавеющей стали и снабженные регулируемыми шайбами для обеспечения необходимого расхода аммиака. В качестве газа-восстановителя используется отбросный газ, содержащий около  $90\text{ }\%$   $\text{NH}_3$ . При содержании  $\text{NO}_x$  в исходном газе  $500\text{ мг/м}^3$  и расходе газа-восстановителя  $200\text{ м}^3/\text{ч}$  данный способ обеспечивает остаточное содержание оксидов азота на выходе из печи  $272\text{ мг/м}^3$ . Таким образом, степень очистки составляет  $46\text{ }\%$ .

На Горловском ОАО «Концерн Стирол» внедрен способ гомогенного восстановления оксидов азота печи первичного риформинга крупнотоннажного производства аммиака с использованием в качестве газа-восстановителя смеси газообразного продукционного аммиака и отпарных газов. Данный способ может быть применен

как при Северодонецкой, так и при Невинномысской организации подачи газа-восстановителя в печь. При исходной концентрации оксидов азота в дымовых газах  $500 \text{ мг/м}^3$  и расходе производного аммиака  $200 \text{ м}^3/\text{ч}$  данный способ обеспечивает остаточное содержание  $\text{NO}_x$  на выходе из печи не выше  $100 \text{ мг/м}^3$ , т.е. достигается высокая, порядка 80 %, степень очистки отходящих газов.

Способ гомогенного восстановления оксидов азота аммиаком относится к разряду химических. Известны и другие разновидности химических способов очистки.

В настоящее время все большее распространение в развитых странах начинает приобретать способ уменьшения выбросов  $\text{NO}_x$  при горении топлива в энергопроизводящих установках путем введения мочевины (водный раствор) в зону горения, при этом в результате реакции мочевины с оксидами азота образуются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Оптимальной температурой для этого процесса является  $600+1100^\circ\text{C}$ , однако, эту температуру можно снизить и до  $400^\circ\text{C}$ . Применение мочевины позволяет снизить образование  $\text{NO}_x$  при горении на 80 %. Также очищать дымовые газы от  $\text{NO}_x$  можно путем инжектирования смеси, состоящей из мочевины, аммиака и углеводов и их производных (гетероциклические углеводороды, соединения, содержащие нитро-окси-аминогруппу). Целесообразно использование фурфурола, сахара, этиленгликоля, гексаметилентетраамина и т.п. Состав смеси и ее количество по отношению к содержанию в газе оксидов азота регулируется по нескольким параметрам, основные из которых: температура газа в точке введения смеси, концентрация оксидов азота,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ .

Кроме описанных выше режимных, термических и химических методов очистки отходящих газов от оксидов азота имеется целый ряд абсорбционных (мокрая абсорбция), адсорбционных (сухая адсорбция) и каталитических методов очистки.

Методы мокрой абсорбции требуют сооружения громоздкой аппаратуры, ставят перед проблемами сточных вод и утилизации побочных продуктов. Такие методы практически не применимы в нашем производстве аммиака из природного газа и поэтому не заслуживают подробного рассмотрения.

В то же время методы сухой адсорбции более просты в применении и представляют большой практический интерес, так как позволяют достигать высокой степени очистки.

Известен способ очистки газов от оксидов азота восстановлением их карбамидом, нанесенным на твердый пористый носитель,

при 60+80 °С, отличающийся тем, что с целью повышения степени очистки в качестве носителя используют алюмосиликаты цеолитной структуры с кремнеземным модулем ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 40+700. Данный способ позволяет достигать степень очистки газа 99,5 %.

Также известен способ очистки газов от оксидов азота путем пропускания газов через графит при 700+800 °С, отличающийся тем, что, с целью повышения степени очистки, используют графит, пропитанный карбонатом натрия. Остаточное содержание  $\text{NO}_x$  в отходящих газах составляет  $2,6 \cdot 10^{-2}$  % об. при 700 °С и  $5 \cdot 10^{-4}$  % об. при 800 °С, а остаточное содержание  $\text{NO}$  - 0,45 и 0,01 % об. при 700 °С и 800 °С, соответственно.

Возможно удаление оксидов азота и серы из отходящих газов при температурном режиме от 95 до 150 °С с использованием в качестве адсорбционного и восстанавливающего агента (для  $\text{NO}_2$ ) каменного угля в виде высокопористых цилиндрических элементов диаметром 3-6 мм.

Исследовано применение активированного угля (АУ) (получен из древесного, бурого, каменного угля или торфа обработкой водяным паром или газом) для очистки отходящих газов в лабораторных условиях и на крупномасштабных установках ( $10000+12000 \text{ м}^3/\text{ч}$ ). Внутренняя поверхность пор АУ  $500+1400 \text{ м}^2/\text{г}$ , диаметр пор примерно 10 Å. Степень восстановления  $\text{NO}_x$  в присутствии аммиака 90 %. Рабочая температура 80+130 °С.

Американскими учеными запатентован способ, предназначенный для очистки отходящих газов от кислых газов ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HCl}$ ). В основу положен сухой способ адсорбции загрязнителей на твердом порошкообразном адсорбенте, содержащем Са (предпочтительно измельченная гашеная известь). Адсорбент (средний размер частиц меньше 10 мкм, предпочтительно 2-5 мкм) в потоке газа-носителя (обычно воздух) смешивается с отходящими газами, а далее эта смесь очищается от частиц адсорбента и пыли в пылеулавливателе. Пример: отходящие газы при температуре 250 °С, со скоростью  $1900 \text{ м}^3/\text{ч}$  и содержанием примерно  $1000 \text{ мл}/\text{м}^3 \text{ NO}_x$  поступает в смеситель, в который одновременно подается  $6,3 \text{ м}^3/\text{ч}$  воздуха и  $7,4 \text{ кг}/\text{ч}$  сухого порошкообразного адсорбента. В результате обработки адсорбентом отходящих газов содержание  $\text{NO}_x$  снижается после пылеулавливателя на 60+95 %, в зависимости от среднего размера частиц адсорбента, причем, чем меньше диаметр частиц адсорбента, тем выше эффективность очистки.

Основными преимуществами каталитических методов очистки перед всеми остальными являются высокая степень превращения токсичных веществ в нетоксичные, низкие энергетические затраты и металлоемкость оборудования. Этим каталитический метод очистки обязан своему распространению и большому многообразию.

Кроме традиционных, в качестве катализаторов восстановления оксидов азота из отходящих газов, могут быть использованы молекулярные сита, цеолиты и пластинчатые катализаторы.

Для осуществления аммиачно-каталитической денитрификации (АКДН) дымовых газов требуется каталитический реактор. Самым стабильным катализатором является оксид ванадия совместно с оксидом титана. Температура восстановления оксидов азота аммиаком, подаваемым в газоход, колеблется в интервале 300÷400 °С.

Восстанавливать оксиды азота аммиаком можно и на Pd-содержащем катализаторе. Катализатор представляет собой оксидированный титан, пропитанный Pd-содержащим раствором (оптимальное количество Pd в катализаторе составляет 1 г/м<sup>2</sup>). Эксперименты с таким катализатором проводились с помощью проточной установки при температурах 150÷280 °С, объемных скоростях  $6 \cdot 10^3 + 12 \cdot 10^3$  ч<sup>-1</sup>, концентрации NO<sub>x</sub> 0,5÷1,5 % и отношении концентраций NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> = 0,5÷4. Установлено, что степень восстановления NO<sub>x</sub> при температуре 180 °С составляет 60 %, а при 250 °С - практически 100 %. Увеличение объемной скорости в два раза приводит к уменьшению степени восстановления NO<sub>x</sub> на 1,5÷2 %. Оптимальное соотношение концентраций NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> = 1,2÷1,3.

Известен способ каталитической очистки хвостовых газов от оксидов азота путем восстановления их аммиаком в присутствии алюмованадиевого катализатора АВК-10. При объемной скорости 10000 ч<sup>-1</sup> и температуре 240 °С степень восстановления оксидов азота составляет 100 %. Максимальная степень очистки на ванадиевом катализаторе наблюдается при избытке аммиака против стехиометрии, равном 30÷40 %. На очистку поступали нитрозные газы, содержащие 0,2 % об. NO<sub>x</sub> и 3÷6 % об. O<sub>2</sub>.

Известен также способ очистки отходящих газов от оксидов азота путем восстановления их аммиаком при повышенной температуре на катализаторе, содержащем пятиокись ванадия и диоксид марганца, нанесенные на оксид алюминия. При содержании оксидов ванадия и марганца по 6 % мас. степень очистки от оксидов азота недостаточна и составляет 94 и 97 % при температуре 240 и 280 °С, соответственно.

Существует способ очистки отходящих газов от оксидов азота путем восстановления их аммиаком на алюмованадиевом катализаторе, отличающийся тем, что, с целью повышения степени очистки, используют катализатор, модифицированный триоксидом железа в количестве 4÷5 % мас. Температура процесса очистки 240÷300 °С. Исходное содержание оксидов в отходящих газах 0,3÷0,9 % об. Достижимая степень очистки 97,1÷99 %. Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ниже 4 % мас. и выше 6 % мас. не приводит к повышению степени очистки.

В свое время советскими учеными изобретен и запатентован катализатор для очистки продуктов сгорания топлива от оксидов азота. Для повышения активности катализатора и срока его службы используют следующий состав, % мас.: оксиды марганца в пересчете на  $\text{MnO}_2$  4÷30; оксиды ванадия в пересчете на  $\text{V}_2\text{O}_5$  - 3÷15; оксиды хрома в пересчете на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 1÷15 и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - остальное, при суммарном содержании указанных активных оксидов 9÷34 %. Испытания катализатора показывают степень очистки продуктов сгорания до 89 %, причем при времени работы катализатора 3000 ч степень очистки падает до 84 %.

Известны и другие катализаторы восстановления  $\text{NO}_x$ , содержащие оксид ванадия, например, катализатор на основе  $\text{V}_2\text{O}_5$  с добавками Ti и W, имеющий ячеистую структуру. При температуре 300÷400 °С катализатор способен непрерывно работать в течение 10000÷12000 ч. Очистку отходящих газов от  $\text{NO}_x$  и CO можно осуществлять и с использованием катализатора  $\text{Pt-V}_2\text{O}_5$ .

Широкое распространение находят для очистки газов от  $\text{NO}_x$  катализаторы - молекулярные сита. Процесс восстановления оксидов азота аммиаком в присутствии молекулярных сит происходит при температуре 350 °С. Продуктами реакции являются  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Реакция экзотермична. При подаче 10000 м<sup>3</sup>/ч отходящих газов, которые имеют температуру 20÷30 °С и содержат 3000 ч на мл  $\text{NO}_x$ , степень очистки составляет 90 %. Катализатор способен непрерывно работать в течение 12000 ч без снижения активности. Способ значительно дешевле и проще мокрого способа очистки.

Немецкими учеными запатентован способ для удаления  $\text{NO}_x$  из дымовых газов также с использованием молекулярных сит. Дымовые газы сначала проходят теплообменник, в котором нагреваются до 320 °С. После этого газы в специальном смесителе смешиваются с аммиаком и поступают в камеру сгорания некоторых примесей (в том числе и  $\text{NO}_x$ ), температура газов повышается еще примерно на 30 °С. Окончательное удаление  $\text{NO}_x$  проводят в реакторе при

температуре 280+380 °C (250+350 °C) путем селективного каталитического восстановления  $\text{NO}_x$  до  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В качестве катализатора используют молекулярные сита или катализатор на основе  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Очищенные от  $\text{NO}_x$  газы поступают в теплообменник и после охлаждения выводятся в атмосферу через дымовую трубу.

Для очистки дымовых газов от  $\text{NO}_x$  можно в качестве катализатора использовать цеолит NaJ, в котором ионы Na замещены на 20+70 % на ионы  $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  или  $\text{NH}_4$  и к которому после высушивания при температуре,  $\leq 150$  °C добавляют Pt или другой элемент VIII побочной группы Периодической системы, возможно также V, в виде водного раствора соли (например,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  или  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) в количестве 0,05+1 %. Активируют катализатор при повышенной температуре в атмосфере  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  (80 и 20 %, соответственно). В качестве связующего материала применяют  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  или полифосфат в количестве 30+90 %. Катализатор работает при температуре 300 °C в присутствии восстановителя:  $\text{NH}_3$ , CO,  $\text{H}_2$  или углеводородов.

Катализатор для восстановления  $\text{NO}_x$  в отходящих газах может быть приготовлен в виде пластин. Пластинчатый катализатор получают прессованием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  или смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  как связующего агента. К смеси могут быть добавлены  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{MnO}$ . Пластинчатые катализаторы прочны и мало чувствительны к присутствию воды.

### **Оптимизация паровоздушной конверсии природного газа и существующих в Украине и СНГ агрегатов по производству аммиака.**

Перспективным направлением в области разработки новых схем производства аммиака считается получение парогазовой смеси для нужд технологии с пониженным соотношением пар:газ. Снижение соотношения пар:газ в трубчатой печи первичного риформинга от 3,5 до 2,5 даст экономию энергии в размере 6 гДж на 1 т  $\text{NH}_3$ .

Отличительной чертой новых схем также является возможность проведения конверсии в более мягких условиях с передачей части нагрузки по метану в шахтный реактор вторичного риформинга. В подобных схемах двухступенчатой паровоздушной конверсии природного газа благодаря перераспределению нагрузки между стадиями достигается значительная экономия пара, расходуемого на технологию.

В существующих в настоящее время крупнотоннажных агрегатах синтеза аммиака процесс двухступенчатой паровоздушной конверсии природного газа протекает традиционным способом с жесткой связью между стадиями. Соотношение пар : газ в исходной смеси в этих агрегатах равно 3,5. Наиболее несовершенной стадией такой схемы является конверсия природного газа, на долю которой приходится до 50 % общих энергетических затрат. Однако, наличие жесткой связи между остаточным содержанием метана в конвертированном газе на первичном и вторичном риформинге не позволяет оптимизировать процесс.

Одним из путей ликвидации указанной связи является введение байпасной подачи природного газа в шахтный реактор, благодаря чему обеспечивается более эффективное использование возможностей вторичного риформинга.

М.А.Лебедев и В.П.Шукин разработали равновесную модель процесса и кинетическую модель шахтного реактора, позволяющие проанализировать возможность и объемы байпасной подачи природного газа на вторичный риформинг, а также определить их влияние на основные технико-экономические показатели процесса.

Результаты расчетов М.А.Лебедева и В.П.Шукина показали, что на первой ступени конверсии природного газа агрегата синтеза аммиака соотношение пар:газ можно снизить до 3,3:1, сокращая при этом расход природного газа на 5 % об., добавлением его на вторичный риформинг.

Анализ работы вторичного риформинга включал оценку возможностей существующего слоя катализатора по превращению избытка метана в реакционной смеси с сохранением при этом требований технологического регламента по конвертированному газу на выходе из реактора.

Анализ показал, что существующей массы катализатора в шахтном реакторе вполне достаточно для поддержания предлагаемого режима (рис.3.6).

Байпасную линию целесообразнее всего монтировать в газопроводе природного газа, прошедшего сероочистку, и подводить к подогревателю парогазовой смеси, расположенному в конвекционной зоне трубчатой печи, часть которой высвобождается для прохода байпасного природного газа. Далее обводную линию желательно направить к газоходу конвертированного газа, поступающего с первичного риформинга. Для защиты подогревателя в случае аварийной остановки предусматривается подача пара с соотношением



пар:газ равным 1:1.

Сокращение подачи природного газа на 5 % на первичный риформинг с направлением его непосредственно на вторичный риформинг в совокупности со снижением соотношения пар:газ 3,3:1 при той же производительности позволит снизить расход пара на технологию на 10 %.

На стадии вторичного риформинга необходимо применять устойчивый и активный катализатор. Такие катализаторы выпускаются как в СНГ, так и ведущими зарубежными фирмами, например, «Topsøe» и «ICI».

Однако для наращивания мощности на существующем оборудовании необходимо не только повышение активности катализатора: очень важным моментом является снижение гидравлического сопротивления контактного слоя. Повышение стабильности катализатора, а следовательно, увеличение срока его службы дают положительные результаты на каждой стадии каталитического процесса.

Двухстадийный процесс пароуглеводородной (трубчатой) и газовоздушной (шахтной) конверсии углеводородов связаны жестким материально-тепловым балансом, согласно которому в газе после шахтной конверсии концентрация остаточного метана не должна превышать 0,3 % при соотношении:

$$(n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2})/n_{\text{N}_2} = 3,075. \quad (3.30)$$

Определение равновесного состава реакционной смеси после первой стадии основано на использовании известной схемы парогазовой конверсии.

Вторая стадия является частным случаем парокислородной конверсии углеводородов.

Для достижения большей надежности (продолжительности эксплуатации) реактора первой стадии (трубчатой печи), уменьшения содержания оксидов азота в дымовых газах и обеспечения возможности (в будущем) использования тепла атомных реакторов целесообразно снизить температуру на этой стадии и применить обогащенный кислородом воздух на второй стадии для сохранения в конечном составе реакционной смеси соотношения (3.30).

Использование тепла атомных реакторов заманчивая идея. Однако, в этом случае необходимо помнить о большой опасности, которую таят в себе атомные реакторы, особенно при нарушениях режима эксплуатации. Сама по себе идея имеет право на жизнь, но



практическая реализация требует многих проработок создания совершенных систем защиты и управления, создания совершенно новых подходов к подготовке технологического персонала, особенно психологической устойчивости человека в экстремальных ситуациях, разработке методов выработки и принятия правильных решений и т.д.

При понижении температуры первой стадии увеличивается равновесная концентрация метана и соответственно возрастает количество непрореагировавшего водяного пара. В этом случае параллельно с понижением температуры целесообразно уменьшить исходное соотношение пар:углерод, что может привести к снижению общего расхода углеводорода. Однако эта операция сопровождается необходимостью ввода обогащенного кислородом воздуха на вторую стадию процесса, т.е. расходом концентрированного кислорода и другими энергетическими затратами. Поэтому необходимо оценивать результаты применения этих двух параметров (температуры первой стадии и соотношения пар:углерод), по сравнению с эталоном - классическим процессом парового риформинга под давлением 3,0 МПа.

Углеводородные эквиваленты в  $\text{м}^3$  (при нормальных условиях) при эталонном риформинге метана, этана, н-бутана и н-гексана, соответственно, равны 509,6  $\text{CH}_4$ ; 287,9  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; 157,5 н- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ; 108,7 н- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ . В эти значения не входят результаты использования физического тепла газов в технологической схеме. Эталонный углеродный эквивалент метана в пересчете на одну тонну аммиака составляет 1150  $\text{м}^3 \text{CH}_4$ . Эта величина достаточно удовлетворительно согласуется со значениями углеводородных эквивалентов аммиачных агрегатов, которые находятся в интервале 1100–1200  $\text{м}^3 \text{CH}_4$ .

Для обеспечения большей надежности эксплуатации трубчатого реактора при паровом риформинге метана можно снизить температуру первой стадии до 600 °С. В этом случае сохранение эталонного углеводородного эквивалента достигается при уменьшении соотношения пар:углерод до 2,6. При использовании обогащенного кислородом воздуха не исключена возможность при температуре 600 °С снижения отношения пар:углерод ~ до 2,0, что приведет к уменьшению углеводородного эквивалента до 22  $\text{м}^3$  метана по сравнению с эталоном.

Проведенный термодинамический анализ сажевыделения для реакций:



исключает образование свободного углерода при паровом риформинге метана, этана, н-бутана и н-гексана под давлением 3,0 МПа в области температур первой стадии 400÷800 °С и в интервале отношений пар:углерод = 2-4.

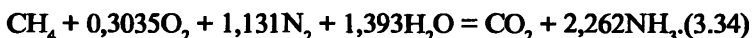
При температуре 400 °С эталонному эквиваленту соответствует отношение пар:углерод равное двум. В этом случае нецелесообразно использовать трубчатый реактор, отсюда возникают следующие два варианта. С учетом того, что при температуре 400 °С паровой риформинг высших углеводородов сопровождается экзотермическим тепловым эффектом, можно осуществить двухстадийный процесс, в котором первая стадия будет включать реакцию метанирования, а вторая - каталитическую конверсию метана с обогащенным воздухом в шахтном реакторе. При наличии селективного и активного катализатора метанирования такой двухстадийный процесс будет иметь более простое аппаратное оформление по сравнению с классическим паровым риформингом углеводородов.

Второй вариант связан с предварительной разработкой устойчивого и активного катализатора парокислородной конверсии высших углеводородов и представляет собой одностадийную конверсию последних в шахтном реакторе, например н-гексана, обогащенным до 44,2 % O<sub>2</sub> воздуха. Указанные два варианта могут быть рассмотрены на двухстадийную и одностадийную конверсию нефти и пропан-бутановой фракции.

Экономическую эффективность модифицированного парового риформинга углеводородов и двух вариантов их конверсии с использованием обогащенного кислородом воздуха можно оценить только при расчете всех стадий энерготехнологической схемы.

Разработка и внедрение энергосберегающих технологических схем синтеза аммиака приобрела в последнее время широкое распространение. Современные схемы (Uhde, Kellogg) характеризуются эффективным использованием физического тепла газа на различном его температурном уровне. В технологических схемах широко принят двухстадийный паровой риформинг природного газа. Для уменьшения расхода топливной составляющей осуществляют нагрев воздуха (в данной главе мы приводили проект Uhde), поступающего на сжигание. Согласно проектам некоторых фирм, температуру первой

стадии парового риформинга снижают до 700 °С, поддерживая при этом отношение пар:углерод равным 3. В связи с возросшим содержанием метана на вторую стадию процесса подают избыток воздуха по сравнению со стехиометрическим соотношением:



Остаточную концентрацию метана повышают от 0,3 до 1,0 %. В схемах предусматривается извлечение водорода из продувочных газов и использование его в процессе. Для удаления избытка азота его подвергают низкотемпературной конденсации. Эти и другие технические и технологические изменения на всех стадиях процесса позволяют эксплуатировать современные агрегаты синтеза аммиака с энергопотреблением примерно 7,0 Гкал/т  $\text{NH}_3$ .

### **Интенсификация работы шахтных конверторов.**

Как известно, шахтные полочные реакторы представляют собой цилиндрические аппараты с одной или несколькими полками, на которые навалом (хаотично) укладывают катализатор. В зависимости от режима работы, конвертор может быть футерован огнеупорными материалами или защищен теплоизоляцией, обеспечивающими снижение теплотерь и создание приемлемых условий работы металла несущего корпуса.

Конструктивные размеры шахтных реакторов определяются рабочим давлением, температурой и объемом катализатора [11]. При разработке оборудования для многотоннажных химических производств (в том числе аммиака и метанола) задача усложняется еще и тем, что габариты аппаратов ограничены предельными значениями диаметра. Совокупность ограничений обуславливает необходимость проектирования реактора с большими линейными скоростями в слое (что неминуемо влечет за собой повышение затрат энергии вследствие высоких перепадов давления газа в слоях катализаторов) либо установки параллельных реакторов (что приводит к значительному увеличению капиталовложений).

Как показал, проведенный Г.Я.Гельфир, М.Х.Сосной [18] экспериментальный анализ, наибольший вес в общей сумме потерь составляют потери в слое катализатора. Таким образом, снижение перепада давления в зернистом слое позволит увеличить нагрузку на шахтный конвертор и повысить производительность агрегата во вновь

создаваемых и реконструируемых схемах.

При эксергическом методе термодинамического анализа сложных технологических схем [11-13] (в частности, многотоннажное производство аммиака) в качестве характеристики совершенства процесса используют эксергический к.п.д.:

$$\eta_E = \frac{\sum E_{к.л.}}{\sum E_{в.л.}}, \quad (3.35)$$

где

$\sum E_{к.л.}$  и  $\sum E_{в.л.}$  - суммарная эксергия, соответственно, конечных продуктов, выходящих из системы, и исходных продуктов, входящих в систему.

Наиболее распространены в промышленности схемы производства аммиака на базе паровоздушной конверсии в трубчатых печах [14], парокислородовоздушной конверсии в шахтных реакторах [14] и высокотемпературной кислородной конверсии [10]. Сравнение эксергического к.п.д. этих схем с к.п.д. энерготехнологической схемы на базе паровоздушной двухступенчатой конверсии в трубчатых печах дает преимущество в пользу последней схемы [17].

Расчет к.п.д. квазипрямого перехода метана в аммиак для этих трех схем, проведенный в работе [16], дает, соответственно, следующие его значения - 99,5; 91,9 и 81,3 %. Для реальной схемы производства аммиака на базе паровоздушной двухступенчатой конверсии позволил установить, что наибольшие потери эксергии имеются на стадиях: трубчатой паровой конверсии, шахтной паровоздушной конверсии и очистки от диоксида углерода и синтеза аммиака [17]. На стадии трубчатой конверсии наличие температурного перепада между греющим теплоносителем и нагреваемой средой приводит к потерям эксергии тем большим, чем больше эта разность.

Одним из источников потерь эксергии является наличие гидравлического сопротивление слоя катализатора. Увеличение перепада давления по слою катализатора с 0 до 1 МПа приводит к росту относительных потерь эксергии на 2,3 %.

При осуществлении паровой конверсии в трубчатых печах с огнем обогревом появляются свои специфические потери эксергии. Тепловой эффект процесса покрывается за счет тепла, выделяющегося при сжигании топлива в межтрубном пространстве печи. При этом возникают необратимые потери эксергии, которые в постадийном анализе в работе [8] учитывались в виде внешних потерь. К последним следует отнести потери с уходящими дымовыми газами, температурный потенциал которых недостаточен для их хорошей

утилизации. Одним из методов повышения эксергии на стадии использования тепла дымовых газов может быть внедрение установки сатурации природного газа. Снижение температуры уходящих дымовых газов с 250 до 180 °С дает возможность снизить потери эксергии с 4,5 до 2,2 %, что эквивалентно сокращению потерь эксергии  $\sim 0,5 \cdot 10^6$  кДж/т  $\text{NH}_3$ .

Применение перегрева топливного воздуха позволяет увеличить температуру горения и при сохранении температуры дымовых газов на выходе из радиационной камеры трубчатой печи снизить расход топлива, а следовательно, и внешние потери. Подогрев воздуха с 20 до 170 °С способствует уменьшению расхода топлива на сжигание на 30 м<sup>3</sup>/т  $\text{NH}_3$ . Аналогичное влияние на расход топлива проявляется при снижении коэффициента избытка воздуха  $\alpha$ . Однако, уменьшение последнего ниже 1,03+1,05 может привести к неполному сгоранию топлива и к его перерасходу, а значит, и к дополнительным внешним потерям эксергии.

Проведенный анализ структуры потерь эксергии в трубчатой паровой конверсии показывает, что в идеализированном случае доля внутренних потерь в общем балансе составляет 80 %, а внешних - 20 % при общем эксергическом к.п.д. равным 53,25 %. В реальном процессе доля внутренних и внешних потерь одинакова при общем эксергическом к.п.д. равном 46,5 %.

Потери эксергии на стадии шахтной паровоздушной конверсии зависят от механизма протекания реакций. Сущность процесса может быть описана следующей технологической последовательностью. Шахтная паровоздушная конверсия является автотермическим процессом, в котором на первом этапе протекает экзотермическое взаимодействие кислорода технологического воздуха с горючими компонентами конвертированного газа, а на втором этапе - паровая конверсия. Горячий влажный конвертированный газ после трубчатой печи, содержащей большее количество водяного пара, чем это необходимо по стехиометрии для реакции с находящимся в этом газе оксидом углерода и метаном, взаимодействует с кислородом технологического воздуха. Происходит процесс частичного выгорания как водорода, так и оксида углерода, и метана. При этом температура повышается с 700+800 до 1250+1400 °С. Параллельно реакциям горения протекают гомогенные реакции разложения диоксида углерода до его оксида и взаимодействия метана с паром. Обе последние реакции эндотермические и осуществляются со скоростью намного меньшей, чем скорость окисления.

На втором этапе горячий конвертированный газ поступает в слой катализатора, где на его активной поверхности происходят паровая доконверсия остаточного метана и частичная конверсия оксида углерода до его диоксида.

Наибольшие потери эксергии в шахтной паровоздушной конверсии возникают при взаимодействии кислорода воздуха с конвертированным газом. Часть этих потерь вызвана необходимостью нагрева азота и избыточного водяного пара, так как фактическая температура ниже той, которую можно было бы достичь при горении конвертированного газа в присутствии чистого кислорода.

Предварительный подогрев технологического воздуха, подаваемого на шахтную паровоздушную конверсию, позволяет снизить необратимые побочные потери на стадии трубчатой паровой конверсии, при этом сокращается количество тепла, передаваемого через поверхность реакционных труб.

Распределение потерь эксергии на рассмотренных стадиях зависит от фактического режима работы технологической цепочки в целом. Ниже приведено распределение потерь эксергии для одного из режимов работы агрегата:

Причины потерь эксергии	Потери эксергии, $10^6$ кДж/т $\text{NH}_3$	Процент от общей суммы потерь
<i>Стадия трубчатой паровой конверсии</i>		
Необратимость потерь:		
при горении метана	0,971	23,55
при теплообмене	2,030	49,24
Необратимость потерь с дымовыми газами	0,301	7,30
Гидравлическое сопротивление слоя катализатора	0,172	4,17
Ограниченная активность катализатора	0,121	2,93
Избыток воздуха при горении	0,527	12,78
<i>Стадия шахтной паровоздушной конверсии</i>		
Необратимость при взаимодействии конвертированного газа с кислородом воздуха	0,319	42,80
Подогрев технологического воздуха	0,212	28,60
Гидравлическое сопротивление катализатора	0,212	28,60

Приведенный выше анализ показывает, что на стадии трубчатой паровой конверсии наибольшие потери происходят из-за необратимости при горении топлива, а также из-за необратимости потерь при теплообмене, а на стадии шахтной паровоздушной конверсии наибольшие потери эксергии возникают из-за необратимости при взаимодействии горючих компонентов конвертированного газа с кислородом воздуха.

В современных шахтных реакторах используются катализаторы марок ГИАП-3-6Н или ГИАП-8. Они имеют форму таблеток диаметром 12-20 мм с отверстием или без него. Внутренний же диаметр шахтных реакторов составляет 2,0-3,5 м. Ввиду высокой величины отношения диаметра аппарата к диаметру зерна (~100) влияние пристенного эффекта становится незначительным. При уменьшении величины отношения диаметра аппарата к диаметру зерна катализатора влияние пристенного эффекта возрастает, увеличивается порозность слоя и уменьшается перепад давления в слое. Для уменьшения перепада давления в слое в аппарат загружают полую цилиндрическую насадку, размещаемую соосно. Сначала выставляется первый ряд насадки, затем внутрь, в пространство между насадкой, засыпается катализатор. Далее выставляется второй ряд насадки, причем с некоторым смещением по отношению к первому ряду (для исключения возможного проскока газа) и опять засыпается катализатор и т.д.

Лабораторные испытания [18] подтверждают гипотезу о том, что перепад давления в зернистом слое с насадкой снижается по сравнению с перепадом давления в зернистом слое без насадки.

Следует отметить, что применение насадки из материала, инертного по отношению к реакции конверсии, снижает полезный объем катализатора. Поэтому изготовление насадки из материала катализатора позволит избежать снижения активности слоя.

Приготовление насадочных элементов из боя или бывшего в употреблении катализатора решает вопрос утилизации продукции, в избытке находящейся на заводах азотной промышленности и катализаторных фабриках.

Предложенный авторами [18] способ дает возможность утилизировать как отработанный, так и свежий катализатор, не соответствующий техническим условиям. С этой целью предварительно раздробленный катализатор смешивают с клеем, формуют его и подвергают термической обработке. Данный способ может быть использован как для приготовления типоразмеров катализаторов, при-



меняемых в настоящее время в промышленности, так и других типов размеров, выпуск которых невозможно наладить на оборудовании существующих катализаторных производств.

Авторами [18] была отработана методика приготовления каталитической насадки, определен оптимальный состав компонентов для каждой марки и каждой фракции катализатора, а также установлен режим спекания насадки. Насадка была испытана на опытной установке Новочеркасского завода синтетических продуктов и промышленная партия каталитической насадки прошла опытно-промышленные испытания в процессе конверсии на шахтном реакторе агрегата производства аммиака мощностью 109 тыс. т по схеме с парокислородной конверсией в Гродненском ПО «Азот». В объем испытаний было включено определение, как гидравлических характеристик работы оборудования, так и количественное определение влияния увеличения времени пребывания реакционной смеси в реакторе на степень приближения состава газа к равновесному. Важным параметром, определенным в ходе опытно-промышленной проверки, являлось стабильность гидродинамических показателей при длительном пробеге агрегата.

Выполненные расчетные оценки позволяют ожидать интенсификации работы реактора на ~30 %.

### **Разделение воздуха на мембранных установках.**

Применение воздуха, обогащенного кислородом в процессе конверсии во вторичном риформинге, выдвигает проблему разделения воздуха.

Традиционно кислород и азот получают методами низкотемпературной ректификации воздуха - криогенным способом и адсорбционным. Оба этих метода, кроме достоинств, имеют и недостатки: сложность и громоздкость аппаратуры, необходимость применения низких температур (криогенный), регенерация адсорбента, истирание его и т.д. Кроме того во многих областях применения кислорода и азота их концентрации в обогащенном потоке и производительность установок могут оказаться недостаточными. В отличие от традиционных мембранные газоразделительные установки - компактные, модульные, простые в эксплуатации и надежные - весьма перспективны. Причем стоимость кислорода (и азота) при мембранном разделении воздуха может быть значительно более низкой, чем при криогенном или адсорбционном, особенно при небольших



производительностях - менее 20 т/сутки (в пересчете на чистый кислород) [19].

**Мембраны.** Развитие процесса разделения воздуха с помощью мембран связано, прежде всего, с поиском или синтезом материалов, характеризующихся высокими значениями проницаемости и селективности по целевому компоненту - кислороду. Однако, кроме проницаемости и селективности полимерных материалов, при создании промышленных мембран следует учитывать крайне важное для технологии газоразделения требование - необходимость получения и применения мембран с таким диффузионным слоем, которые могли бы обеспечить высокую производительность установки, при достаточной прочности мембраны. Такие мембраны, называемые асимметричными или композиционными, имеют достаточно сложную структуру и состоят из диффузионного (гомогенного, эффективно-го, селективного) слоя малой толщины ( $0,005 \pm 2,0$  мкм) и пористой подложки из того же полимера (асимметричные) или из другого материала (композиционные).

Структура асимметричных и композиционных мембран может быть и сложнее. Так, асимметричная мембрана из ПВТМС имеет 3 четко выраженных слоя: диффузионный (гомогенный) толщиной  $0,1 \pm 0,2$  мкм, мелкопористый толщиной  $10 \pm 15$  мкм с размером пор до  $0,3$  мкм и слой с круглыми (до  $4$  мкм) транспортными порами. Композиционные мембраны могут иметь несколько диффузионных (гомогенных) слоев из одного или разных полимеров, причем они могут быть нанесены на подложку разными методами [19].

Наилучшими характеристиками - высокой производительностью и селективностью - обладают асимметричные и композиционные мембраны в виде плоских пленок из ПВТМС и полифениленоксида. Учитывая, что асимметричная мембрана из ПВТМС проще и дешевле в изготовлении, чем композиционные (с ультратонким селективным слоем) мембраны «Дженерал электрик», применение ее в аппаратах разделения воздуха представляется более предпочтительным; следует иметь в виду также большую механическую прочность их селективного слоя.

Высокопроизводительные мембраны на основе полиорганосилоксанов имеют сравнительно низкий фактор разделения, поэтому (кроме мембраны Р-11) широкого применения в мембранных аппаратах разделения воздуха не нашли. Исключение составляет композиционная мембрана в виде полых волокон «Монсанто», в которой селективность разделения определяется материа-

лом матрицы (полисульфон), в то время как сплошной слой (полиорганосилоксан) определяет производительность мембраны. Эта мембрана, как впрочем и другие в виде полых волокон (например, высокоселективная мембрана на основе полиэфирамида), широкого промышленного применения в процессах разделения, целевым продуктом которых является обогащенный до 35+60 % об. кислородом поток, пока не получила. Объясняется это, очевидно, высоким гидравлическим сопротивлением модулей с полыми волокнами. Однако в технологических процессах, протекающих при повышенных давлениях (например, при получении в качестве целевого продукта технического - до 95 % - азота), использование аппаратов на основе полых волокон оказывается, учитывая высокую плотность упаковки, эффективным.

Интенсивный поиск ведется в области создания и применения для концентрирования кислорода из воздуха высокоселективных «квазижидких» мембран [19].

**Установки.** Мембранные установки разделения воздуха в зависимости от назначения могут работать в режиме получения либо обогащенного кислородом потока, либо технического азота. При этом в промышленных установках используются либо вакуумная (с откачкой пермеата вакуум-насосами) схема, либо компрессионная схема, в которой исходный воздух подается на установку при повышенном давлении.

Важными технологическими параметрами, определяющими эффективность процесса разделения воздуха с помощью мембран, являются температура и перепад давлений через мембрану. Наиболее полно влияние этих параметров исследовано на примере разработанного в СНГ и внедренного в различных отраслях промышленности процесса разделения воздуха на аппаратах плоскокамерного типа с использованием ПВТМС мембраны [19].

Как правило, при повышении температуры растет проницаемость, как кислорода, так и азота, однако селективность процесса при этом снижается. Так, значение фактора разделения при изменении температуры от 220 до 320 К уменьшается от 7,3 до 3,6 [19].

В промышленной мембране избежать микродефектов в селективном слое весьма затруднительно. Образуются они не только в процессе изготовления мембран, но и в результате сборки мембранных элементов, монтажа аппаратов, и представляют собой либо микротрещины, либо выходящие на поверхность микропоры. Размеры дефектов - десятки, реже сотни ангстрем и они могут влиять на ха-

рактеристики мембран - увеличивать производительность и снижать селективность. Поэтому зависимость селективности от температуры в реальной мембране с микродефектами имеет максимум.

Для работы мембранной установки в режиме получения обогащенного кислородом потока предпочтительнее вакуумная схема - можно достичь высоких концентраций кислорода в пермеате. Кроме того, уменьшаются и затраты энергии, меньшая часть потока - пермеат - подвергается сжатию.

Следует отметить, что предел увеличения разности давлений определяется, в конечном счете, механической прочностью мембраны. Кроме того, в некоторых случаях увеличение давления может неблагоприятно сказываться на скорости отдельных стадий процесса переноса массы через мембрану: уплотнение мелкопористого слоя (и слоя с транспортными порами) может увеличить сопротивление и снизить скорость переноса газов через мембрану; возможно и увеличение внешнEDIффузионного сопротивления.

Наибольшее промышленное применение в разнообразных по назначению установках разделения воздуха получили аппараты с плоскопараллельным расположением мембранных элементов. В СНГ были разработаны аппараты такого типа в НПО «Криогенмаш» для работы в режиме получения обогащенного кислородом потока.

Мембранный элемент состоит из двух мембран и двух крупнопористых подложек из поливинилхлорида. Между мембранными элементами уложены турбулизующие вставки. Размер элементов - 0,5х0,5 м, зазор между элементами 2 мм. Плотность упаковки мембран в аппарате  $\sim 300 \text{ м}^2/\text{м}^3$  [19].

В установках получения обогащенного кислорода с помощью мембранных аппаратов плоскокамерного типа используются и разработанные «Дженерал электрик» композиционные мембраны Р-11, состоящие из селективного слоя блок-сополимера полидиметилсилоксана с поликарбонатом толщиной 0,1 мкм и микропористой подложки «Селектрон» с порами размером 50 нм. Мембрана эта обладает высокой газопроницаемостью, однако, селективность ее довольно низка - фактор разделения 2,0.

Сравнение затрат энергии на мембранный и криогенный методы разделения показывает, что даже при использовании мембраны Р-11, обладающей относительно невысокой селективностью, но большой производительностью, мембранный процесс получения обогащенного до 30 % об. кислородом потока более выгоден. С использованием более селективных мембран эффективность мембранной ус-

тановки увеличивается [19].

Конструкция аппаратов плоскокамерного типа для работы в режиме получения технического азота отличается только организацией движения потока воздуха в напорном канале - газ последовательно проходит мембранные элементы. Степень извлечения кислорода велика - выше 0,5, поэтому концентрация азота в ретанте - целевом продукте может достигать до 95 % об. Аппарат с такой организацией движения разделяемого потока имеет значительное гидравлическое сопротивление, поэтому в промышленных установках получения технического азота применяют компрессионную схему - воздух на разделение подают под давлением до 0,75 МПа. При этом, разумеется, увеличивается толщина стенок корпуса и масса всего аппарата.

Применение компрессионной схемы для получения технического азота позволило успешно эксплуатировать (наряду с аппаратами плоскокамерного типа) конструкции рулонного и половолоконного типов, причем, в аппаратах на основе полых волокон воздух на разделение целесообразнее подавать не в «межтрубное», а в «трубное пространство» [19]. Следует заметить, что экономическая эффективность процесса сильно зависит от селективности применяемой мембраны.

Известной фирмой, выпускающей мембранные установки для разделения воздуха, является французская фирма «AIR LIQUIDE». Основная установка по производству азота из воздуха имеет производительность 1500 м<sup>3</sup>/час 97 % азота. При уменьшении производительности установки по азоту до 700 м<sup>3</sup>/час содержание кислорода в азоте составляет не более 0,5 %. При расчетных условиях сбросной газ обогащается кислородом до 38+39 %.

Согласно технической документации фирмы-производителя, воздух, поступающий на мембранную установку, должен соответствовать следующим требованиям, приведенным ниже в таблице.

Атмосферный воздух компримируется трехступенчатым центробежным компрессором до давления 11 бар изб. и охлаждается до температуры примерно 30 °С в конечном холодильнике, встроенном в компрессор. Далее воздух проходит через систему очистки, состоящей из фильтра, осушительной башни, затем слой активированного угля и конечного фильтра, заполненного также активированным углем, где удаляются возможные следы тяжелых углеводородов.

Таким образом, в системе очистки удаляется из воздуха вода, масло, тяжелые углеводороды и прочие примеси.

Примеси	Максимальное содержание
CO <sub>2</sub>	400 ppm
CO	2 ppm
NO <sub>x</sub>	1 ppm
N <sub>2</sub> O	0,6 ppm
NH <sub>3</sub>	1 ppm
SF <sub>6</sub>	10 ppm
SO <sub>x</sub>	0,1 ppm
H <sub>2</sub> S	0,1 ppm
HCl	0,1 ppm
Cl <sub>2</sub>	0,2 ppm
F <sub>2</sub>	0,1 ppm
Ne	18 ppm
He	5 ppm
H <sub>2</sub>	0,7 ppm
CH <sub>4</sub>	6 ppm
C <sub>2</sub> в т.ч. C <sub>9</sub>	2 ppm - 4 ppb 0,1 ppm
ПЫЛЬ	0,2 мг/м <sup>3</sup>

Далее очищенный воздух поступает на электрический подогреватель, где подогревается до 45 °С и проходит конечный фильтр, где происходит окончательная очистка воздуха.

Очищенный воздух поступает на три мембранных блока, где происходит его разделение. Мембранные блоки заполнены набором полволоконных мембран. Каждый блок состоит из 5 полволоконных мембран. Таким образом, вся установка комплектуется 15 мембранами. Давление азота, выходящего из мембранной установки, составляет 7 бар. Сбросной воздух, обогащенный кислородом, выдается в атмосферу или используется в технологии.

Мембранная установка фирмы «AIR LIQUIDE» работает компактно в автоматическом режиме, не требует постоянного присутствия обслуживающего персонала. Такая установка смонтирована и работает на Горловском ОАО «Концерн Стирол»

### Современные методы оптимизации работы первичного риформинга.

Экономичность работы современного крупнотоннажного агрегата по производству аммиака зависит от оптимальных параметров работы трубчатой печи первичного риформинга. Первичный

паровой риформинг является наиболее важной стадией аммиачного производства - конвертирует исходное углеводородное сырье в синтез-газ. В плане химических и физических процессов это еще и наиболее сложная стадия данного производства. Кроме того, первичный паровой риформинг - самая дорогая стадия производства по капитальным вложениям и основной потребитель энергии на агрегате.

Для решения вопросов оптимизации работы трубчатой печи кампанией Syntetix был создан ряд программ и математических моделей для процессов, происходящих в этом узле агрегата по производству аммиака. В простейшем описании паровой риформинг это процесс передачи тепла от горячих дымовых газов более холодному технологическому газу в трубках. Однако при ближайшем рассмотрении оказывается, что первичный риформинг представляет собой комбинацию многих самых различных процессов. Вне труб передача тепла излучением происходит одновременно с химической реакцией горения топливного газа. Внутри труб происходит тепло- и массопередача с химической реакцией, что требует учета кинетики и термодинамики процесса. Неудивительно, что строгие ограничения в работе первичного риформинга вызывают эксплуатационные проблемы или что риформинги часто работают в неоптимальном режиме.

В процессе эксплуатации можно собрать многие данные, и эти данные очень полезны для прогнозирования работы печи и катализатора и определения параметров процесса. Однако сами по себе эти данные недостаточны для того, чтобы диагностировать неэффективность работы или выявить причины этой неэффективности. Для этих целей необходимо произвести полное обследование риформинга, включая работу конвекционной секции, полное обследование температур стенок труб и анализ этих данных со взаимосогласованием теплового и материального баланса и полного теплового моделирования самого первичного риформинга.

Важно, чтобы при исследовании риформинга, направленном на анализ или оптимизацию его работы, использовались все эти данные. Только при использовании комбинаций указанных выше методов можно получить полную картину состояния риформинга. Затем можно выделить участки, на которых возникают проблемы, и разработать стратегию решения этих проблем. Анализ может быть использован также для оценки возможностей дальнейшей оптимизации работы риформинга.

**Температура стенок труб.** Трубы в паровом риформинге работают вблизи границы возможностей материала, в условиях напряжений, вызванных высокими температурами в сочетании с большими перепадами давления на стенке трубы. Максимальная температура труб первичного риформинга лежит в диапазоне 850+1000 °С, что приводит к необратимой ползучей деформации труб и фактическому ограничению срока их службы.

Работа при температуре стенок труб выше проектной может привести к резкому росту случаев выхода их из строя. В соответствии с общим эмпирическим правилом, повышение температуры стенки трубы на 20 °С вдвое уменьшает срок ее службы. Поэтому важно точно измерить температуры стенок труб, с тем, чтобы предотвратить преждевременный выход труб из строя из-за перегрева, и вместе с тем не допустить работы при слишком низкой температуре, когда печь не достигает своей полной производительности.

Наиболее распространенным прибором для измерения температуры стенки труб является инфракрасный пирометр. Однако при измерении температуры существует серьезный источник ошибок - пирометр не различает излучение, испускаемое самой трубой, и излучение стенок печи, отражаемое трубкой. Поэтому инфракрасные пирометры без корректировки дают показания, завышенные на 20+40 °С. При измерении температуры труб при помощи инфракрасного пирометра следует принимать эмиссионную способность (степень черноты) равной 1,00, хотя фактическая величина меньше. Если излучающая способность трубы равна 0,80, то по крайней мере 20 % излучения, регистрируемого пирометром - это излучение более горячих стенок печи, отражаемое трубкой. Таким образом, пирометр получает более чем в 1,25 раза больше излучения, нежели излучает сама труба. Использование значения эмиссионной способности 1,00 в определенной степени компенсирует этот эффект. Затем можно произвести коррекцию температуры, измеренной пирометром (при значении эмиссионной способности 1,00), как показано ниже:

$$eT_t^4 = T_m^4 - (1 - e)T_w^4 \quad (3.37)$$

где

- $e$  - эмиссионная способность трубы,
- $T_t$  - истинная температура (К),
- $T_m$  - измеренная температура при эмиссионной способности (степени черноты) 1,00 (К),
- $T_w$  - средняя фазовая температура (К).



Конечно, не все производители аммиака в СНГ имеют инфракрасные пирометры. В Украине такой пирометр имеется в Горловском ОАО «Концерн Стирол». Вместе с пирометром приобретено все необходимое математическое обеспечение для анализа.

Однако, ICI время от времени использует пирометр с золотой чашкой, который не дает таких ошибок как инфракрасный пирометр. Пирометр с золотой чашкой состоит из детектора излучения, расположенного в полусфере с гальваническим золотым покрытием, установленной на зонде с водяным охлаждением. Это наиболее точный метод измерения температуры, но пользоваться этим прибором неудобно, поскольку датчик должен быть помещен на стенку трубы, и его применение ограничивается длиной зонда, общей доступностью места измерения и наличием отверстий. ICI использует пирометр с золотой чашкой в основном для контроля показаний инфракрасного пирометра.

**Обследование первичного риформинга.** Обследование первичного риформинга в основном представляет собой сбор данных. Наиболее важным является получение сводки температур стенок труб. Обследование проводится с использованием пирометра с золотой чашкой или инфракрасного пирометра, либо, в определенных обстоятельствах, комбинации обоих приборов. Если при обследовании используется инфракрасный пирометр, то для каждой точки измерения определяются также фоновые температуры, а скорректированные температуры получаются, как описано выше.

Одновременно с обследованием температуры стенок труб отбираются пробы, и анализируется состав, как минимум, четырех основных газовых потоков:

- исходное углеводородное сырье;
- газ на выходе из печи риформинга;
- топливо (смесь или отдельные составляющие его потоки);
- дымовые газы (на выходе из радиантной зоны и в дымовой трубе).

Значения технологических параметров в печи риформинга измеряется одновременно с измерением температуры стенок труб и сбором максимально возможной дополнительной информации о процессе.

Обязательно измеряются следующие параметры:

- расход исходного углеводородного сырья;
- расход рециркулирующего водорода;



- расход технологического пара;
- температура на входе в риформинг;
- давление на входе в риформинг;
- температура на выходе из риформинга;
- давление на выходе из риформинга;
- температура воздуха для горения;
- температура топлива;
- расход топлива;
- температура газов в дымовой трубе;
- расходы по змеевикам конвекционной зоны;
- температуры на входе и выходе змеевиков конвекционной зоны.

Как уже отмечалось, чем больше данных будет получено, тем точнее будет моделирование процесса, основанное на этих данных. В отдельных случаях некоторые данные получить невозможно. Это следует выявить в ходе обследования и собрать информацию по другим параметрам, на основании которых можно было бы определить недостающие данные.

**Взаимосвязка теплового и материального балансов.** Программа ICI для теплового и материального балансов (программы расчета технологических схем) за последние несколько лет претерпели значительные изменения в плане их доступности и эффективности. В настоящее время в продаже имеется много общих пакетов расчета технологических схем для персональных компьютеров с удобными интерфейсами. Ранее мощные пакеты для расчета технологических схем применялись только крупными химическими кампаниями, нанимавшими специалистов для разработки и поддержки собственного программного обеспечения.

ICI принадлежит к числу этих кампаний, и в течение многих лет разрабатывала собственное программное обеспечение для расчета технологических схем, известное как FLOWPASK. На основе этого стандартного продукта ICI разработала большое количество специальных моделей для анализа работы производств аммиака, водорода и метанола. Эти модели используют точные управления для расчета физических и термодинамических свойств, что позволяет повысить точность моделирования этих производств.

Полный расчет технологической схемы - лучшее средство оценки данных обследования риформинга, поскольку модель может быть построена с учетом, как технологических потоков, так и внутренних потоков печи, и для радиантной зоны, и для конвекционной зоны

печи первичного риформинга. Моделирование производится для первичного риформинга в целом, поскольку это позволяет описать тепловые процессы в риформинге как со стороны труб, так и со стороны радиантной части печи. Анализ теплового и материального балансов сам по себе может не дать ответа на вопрос, почему первичный риформинг работает неэффективно, но он позволяет надежно установить этот факт и дает непротиворечивый набор исходных данных для дальнейшего анализа, который выполняется при помощи программы моделирования собственно первичного риформинга.

Данные обследования первичного риформинга, а также температуры и давления в ключевых точках установки, используются в качестве исходных данных для разработанной математической модели. Затем по модели рассчитывается идеальный режим работы первичного риформинга в плане состава технологического газа на выходе и необходимого расхода топлива, с тем, чтобы свести тепловой баланс по риформингу в целом. После этого первичного анализа модель может быть модифицирована таким образом, чтобы полученные при обследовании производства данные ей удовлетворяли. Это достигается варьированием некоторых ключевых переменных моделей теплового и материального баланса - расхода пара, приближения к равновесию и расхода топлива, с тем, чтобы получить наилучшее приближение к измеренным данным. При этом подходе ключевые переменные варьируются таким образом, чтобы минимизировать расхождения между измеренными данными и данными расчета по теплового и материальному балансам. Такой подход позволяет выявить любые противоречия между измеренными данными и результатами в объединенном наборе исходных данных. Чем больше данных получено при обследовании, тем точнее будет корректировка модели, потому что остается меньше свободы для произвольного изменения данных.

**Математическое моделирование первичного риформинга.** Процесс парового риформинга описан во многих статьях и публикациях. Для детального моделирования первичного риформинга необходимо рассмотреть физические и химические процессы, протекающие как в трубном, так и в межтрубном пространстве. ICI использовала производственные данные целого ряда предприятий для создания единой сложной математической модели, предсказывающей эксплуатационные характеристики первичных паровых риформингов.

В программе используются кинетические модели реакций углеводородов с паром для всего используемого диапазона сырья и

катализаторов. Кинетические модели были проверены на полупромышленных однострунных печах и на оборудованных датчиками трубах в действующих первичных риформингах. Модель теплообмена в трубном пространстве основывается на эмпирических соотношениях, связывающих коэффициент теплопередачи с параметрами катализатора. Стандартные критериальные уравнения не дают адекватного предсказания теплообменных свойств для современных катализаторов парового риформинга с несколькими отверстиями. Поэтому экспериментальное изучение этих свойств имеет наибольшее значение.

Наиболее продвинутом и реалистичным методом расчета теплообмена в топке печи в настоящее время является метод Рослера. В этой модели общий поток теплового излучения делится на два «цвета» - излучение, взаимодействующее с молекулами углекислого газа и воды в дымовых газах (оно имеет линейчатый спектр и может быть интерпретировано как набор «лучей» со строго определенными длинами волн) и излучение, проходящее сквозь дымовые газы без взаимодействия (весь длинноволновый интервал при удалении из него вышеупомянутых «лучей»). Этот метод применим для печей любой геометрии - с потолочным горением, с боковым обогревом, террасных и с обогревом снизу.

Для расчета по модели необходимо задать данные по геометрии печи и труб, тип катализатора, условия подачи технологического газа, условия подачи топлива и воздуха. В ходе расчета печь разбивается на ряд элементов, для каждого из которых определяются тепловые потоки.

Программа дает возможность рассчитать практически все технологические параметры: температурный профиль стенок труб, выходную температуру технологического газа, проскок метана и выходную температуру дымовых газов. В большинстве других программ моделирования печи, в отличие от используемой в ICI, принимается ряд упрощений, например, жестко заданные профили температуры стенок труб или ограничение величины подвода тепла. Эти программы могут быть использованы только в качестве инструмента для предварительной оценки данных.

В течение многих лет проектировщики риформингов использовали лицензированное у ICI программное обеспечение для расчета паровых риформингов; в результате многие печи по всему миру были построены на основе расчетов по этим программам. Это в свою очередь обеспечивает обширную базу для проверки и корректиров-

ки используемых методов расчета.

На основе данных теплового и материального балансов может быть выполнено математическое моделирование риформинга с взаимоувязкой технологических параметров и расхода топлива и воздуха. Основные параметры, которые нужно рассчитать это: 1) температура стенок труб, 2) состав технологического газа, 3) выходная температура технологического газа и 4) выходная температура выходных газов. Переменные, доступные для изменения с целью достижения соответствия расчетных данных экспериментальным значениям, ограничиваются: 1) активностью катализатора и 2) профилем подвода тепла от горелок. Расход топлива не является переменной, поскольку он был зафиксирован при взаимоувязке теплового и материального балансов, и модель риформинга должна это учитывать. Таким образом, переменных (2) меньше, чем независимых целевых параметров (4), поэтому при моделировании риформинга должно получиться единственное решение.

Совместное использование данных обследования, программ теплового и материального балансов и моделирование риформинга дает возможность получить наиболее реалистичную оценку технологических параметров в паровом риформинге. При использовании всех доступных измерений на объекте данных, включая точные значения температур стенок труб, окончательное моделирование может дать только один результат. Эта оценка описывает работу риформинга и позволяет выявить проблемы, если они есть.

Поскольку описание работы первичного риформинга включает скорректированные тепловой и материальный балансы и моделирование риформинга, эти модели могут быть использованы для оценки возможностей оптимизации технологических параметров риформинга. Модели могут быть также использованы для оценки работы первичного риформинга в плане сбалансированности подвода тепла в печь риформинга и потенциала повышения производительности риформинга в диапазоне проектных температур стенок труб.

**Эффект излучения туннельных отверстий.** При эксплуатации паровых риформингов с потолочным обогревом довольно часто наблюдается преждевременный выход из строя реакционных труб. Повреждения наблюдаются в основном в районе сборных туннелей дымовых газов риформинга, то есть у основания труб. Во всех случаях повреждения носят локальный характер, вызваны ползучестью металла, вследствие чего имеет место увеличение диаметра труб. В отдельных случаях зона повреждений составляет от 100 до 500 мм в

длину, причем не выше, не ниже данной зоны повреждений и увеличения диапазона труб не наблюдается.

Локальный характер повреждений трудно поддавался объяснению с точки зрения эффекта теплопередачи, существующего в области туннелей риформинга, поскольку в этом случае наблюдалось бы равномерное распределение температур в нижних 1,5 м трубы. В случае, если бы весь участок трубы в области туннелей подвергался незапланированному воздействию, то подвержен был бы более длинный участок трубы. Тот факт, что большая часть трубы не подвержена перегреву, наводит на мысль, что программы моделирования правильно определили температуры на данном участке, однако здесь имеет место некий локальный эффект, не учтенный при моделировании теплопередачи.

Кампания Syntetix, занявшись исследованием этого явления, вычислила объем передачи тепла в области туннелей риформинга при помощи моделирования по методу Монте-Карло. Моделирование по методу Монте-Карло - это вероятностный метод решения задач, которые плохо поддаются расчету в явном виде. Тем не менее, хотя данный метод не является явным расчетным методом, он основан на точной физической модели.

Моделирование при помощи этого метода подтверждает существование эффекта туннельных отверстий. Моделирование различных типов риформингов показало, что пиковые температуры стенок труб напротив туннельных отверстий выше в тех случаях, когда расстояние между отверстиями и трубкой меньше. Это необходимо учитывать при ремонтах туннелей в процессе эксплуатации печей.

### **Современное состояние технологии химической переработки природного газа.**

Как уже показано в настоящей главе природный газ применяют преимущественно для получения синтез-газа и водорода. Именно возможность превращения его в эти важнейшие полупродукты уже сейчас делает природный газ важнейшим источником для производства разнообразных органических веществ. Из других процессов можно упомянуть производство хлорпроизводных метана, синильной кислоты и ацетилена.

Высокая прочность С-Н связей молекул метана - основном компоненте природного газа - значительно затрудняет его использова-

ние в технологических процессах, которые, как правило, требуют достаточно высоких температур и давлений. Поэтому до последнего времени природный газ применяется в качестве сырья лишь в небольшом числе технологических процессов.

Гораздо более широкое применение находят сжижаемые компоненты природного газа. В настоящее время в мире из природного газа вырабатывается в сутки примерно 750 тыс.м<sup>3</sup> сжиженных углеводородов, что составляет 7,3 % от суммарного мирового производства жидких углеводородов. В США на газовый конденсат и другие сжиженные компоненты природного газа приходится около 18 % всего производства жидких углеводородов и около 70 % сырья для получения этилена и других базовых продуктов нефтехимии.

Помимо сжиженных углеводородов целевыми продуктами газопереработки являются моторные топлива, метанол и другие оксигенаты, включая высокооктановые компоненты моторных топлив. Однако до сих пор в мире имеется лишь несколько действующих производств переработки природного газа в моторные топлива, которые основаны на его предварительном превращении в синтез-газ; сегодня это наиболее разработанная технология получения химических продуктов из природного газа. Но перспективность превращения метана в синтез-газ, а затем в продукты синтеза Фишера-Тропша или метанол трудно обосновать, так как синтез-газ может быть получен и из более дешевых углеродосодержащих материалов. Кроме того, высокая стоимость этих процессов и ряд технологических проблем не способствуют поддержанию широкого интереса к ним.

Неопределенность с будущими источниками нефтяного сырья и ужесточение законов по охране окружающей среды создают реальную перспективу использования огромных ресурсов природного газа для производства традиционных продуктов нефтехимии. Было бы желательно научиться переводить относительно неудобный газообразный продукт в более универсальное сырье. Наиболее вероятным кандидатом на роль такого сырья является метанол. Поэтому в данный момент получение и использование метанола - одно из основных направлений научно-исследовательских работ в области промышленного химического синтеза.

Несмотря на прогнозируемый бурный рост потребления метанола для получения метилтретбутилового и других эфиров, промышленные фирмы пока воздерживаются от строительства новых крупных мощностей по производству метанола. Главными причинами являются боязнь создания избыточных мощностей и недостаток фи-

нансовых средств. Такая сдержанность производителей в немалой степени объясняется сложностью существующих технологических процессов, их капиталоемкостью и энергоемкостью и низкой рентабельностью, что вызывает естественное нежелание рисковать крупными инвестициями, учитывая возможную недогрузку мощностей, как это уже было в 1988-1990 годах. Это фактически отражает назревшую и ясно ощущаемую потребность в смене базовых технологических процессов.

В настоящее время уделяют большое внимание совершенствованию технологических процессов каталитического синтеза углеводородов и спиртов на основе синтез-газа. Однако даже крупный прорыв в этой области вряд ли способен принципиально изменить ситуацию, так как около 75 % себестоимости производства метанола приходится на энергоемкий процесс парового риформинга метана в синтез-газе. Только повышение степени конверсии синтез-газа в метанол с имеющих место ~25 % до уровня, близкого к 100 %, отказ от циркуляции синтез-газа и переход к использованию вместо кислорода значительно более дешевого воздуха, могли бы существенно повлиять на экономические показатели процесса. Поэтому возможность реализации конкурентоспособных по отношению к переработке нефти крупномасштабных процессов на основе природного газа, по-видимому, все же в значительной степени будет зависеть от успехов в разработке технологии прямого превращения метана, без предварительного получения синтез-газа.

Наметились три перспективных пути прямой конверсии природного газа в химические продукты:

- 1) прямое парциальное окисление природного газа в метанол и другие оксигенаты;
- 2) окислительная конденсация природного газа в этан и этилен;
- 3) оксигидрохлорирование природного газа.

Все эти направления имеют свои привлекательные стороны и в совокупности позволяют получить широкий ассортимент наиболее важных химических полупродуктов. Поэтому речь может идти не о конкуренции, а о взаимодополнении, хотя в настоящее время первое направление, безусловно, значительно более разработано и близко к практической реализации.

Создание рентабельного процесса получения метанола из природного газа позволило бы решить три важнейшие проблемы мирового масштаба, а именно, транспортировки, обеспечения химичес-



кой промышленности важнейшим полупродуктом и расширенного производства экологически чистых высокооктановых моторных топлив.

В свете вышеизложенного уместно упомянуть разработанный в России технологический процесс прямого окисления метана в метанол. Принципиальная схема установки для получения метанола прямым газофазным окислением природного газа в метанол разработана в рамках Государственной программы «Экологически чистая энергетика». Описание процесса не является основной темой данной работы и, поэтому авторы только упоминают о существовании промышленной установки.

Во многих странах значительные финансовые средства вкладываются в государственные и частные исследования, направленные на эффективное использование обильных ресурсов природного газа. Основной целью таких исследований является повышение эффективности наиболее перспективных процессов получения метанола и высших углеводородов, потенциально способных конкурировать с традиционной нефтепереработкой.

Большой всплеск научной активности вызвало обнаружение в 1982 г катализаторов, обеспечивающих высокий выход этана и этилена при окислительной конденсации метана. В последние годы основным направлением научно-исследовательских работ по каталитической конверсии природного газа стало преодоление кинетических барьеров, которые, по-видимому, ограничивают выход углеводородов  $C_2$  при окислительной конденсации метана величиной ~ 25 %. Этого достаточно для поддержания интереса к научно-исследовательским работам, но недостаточно для практической реализации процесса.

В области прямого газофазного окисления метана в метанол перспективной задачей остается воспроизведение в масштабах пилотной установки высокой (до 70+80 %) селективности процесса при значительных (более 5 %) степенях конверсии, которые были достигнуты в ряде лабораторных исследований. Достижение подобных показателей в производственном масштабе позволит создать безусловно рентабельный процесс.

Поэтому научной задачей первостепенной важности является четкое установление таких условий или поиск таких режимов проведения процесса, которые в принципе могут приводить к подобным результатам.



Другим перспективным направлением исследований является изучение окисления при высоких давлениях гомологов метана, их смесей и реальных природных газов. Так прямое окисление углеводородных газов с высоким содержанием гомологов метана позволяет рассчитывать на значительные технологические преимущества.

Видимо, большое значение будет иметь изучение влияния внешних параметров и состава газа на детальный состав получаемых продуктов, а также поиск различных методов его корректировки, включая последующую каталитическую доработку и частичное выделение продуктов, с тем, чтобы можно было получать смеси стандартного состава и товарные продукты.

Важнейшей научной задачей остается создание обладающих достаточной предсказательной силой количественных кинетических моделей окисления гомологов метана при высоких давлениях и на их основе - модели окисления реальных природных газов.

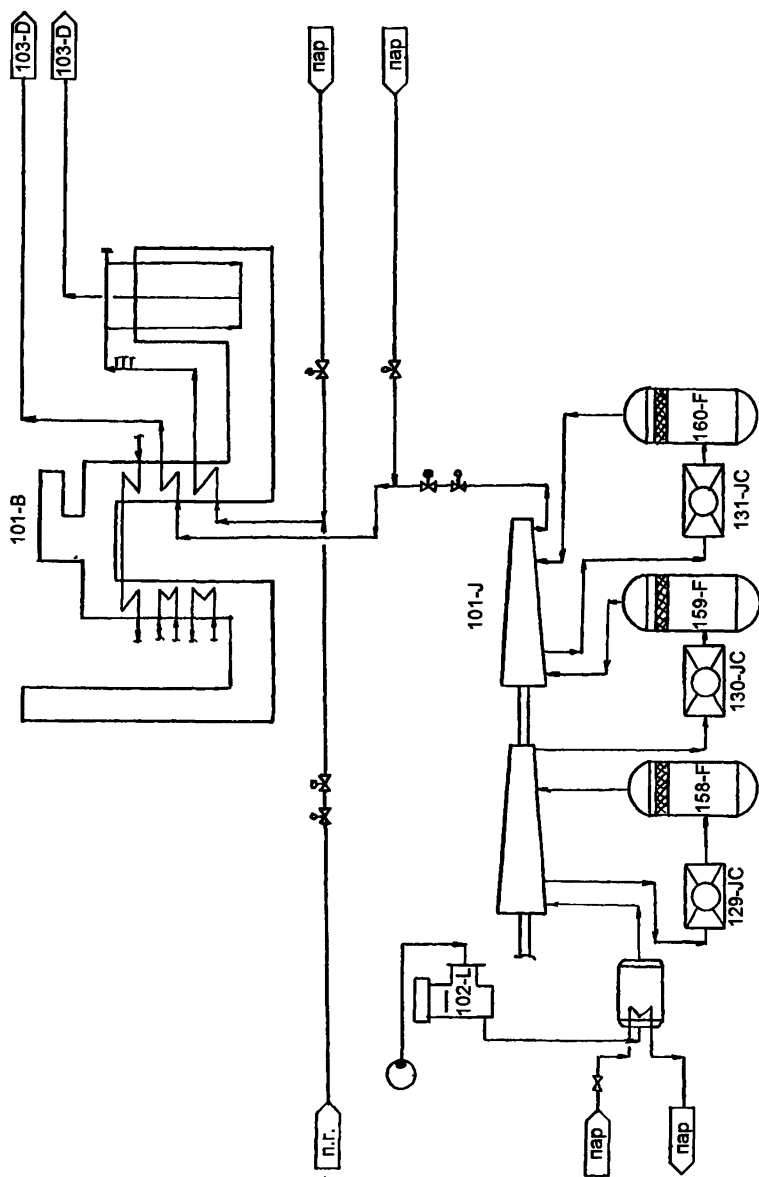


Рис. 3.1 Компримирование воздуха и I риформинг.

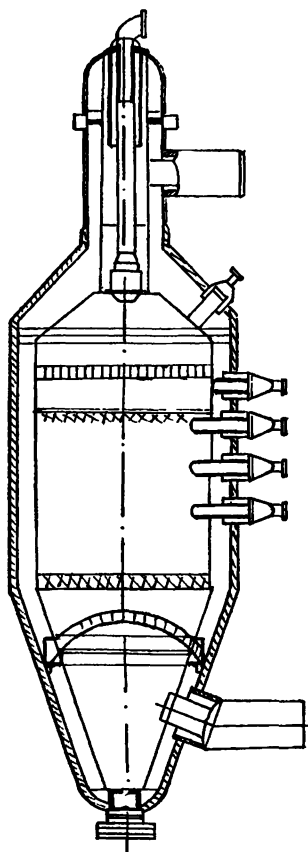


Рис. 3.2 Шхатный реактор II ступени. Проект Kellogg, ГИАП.

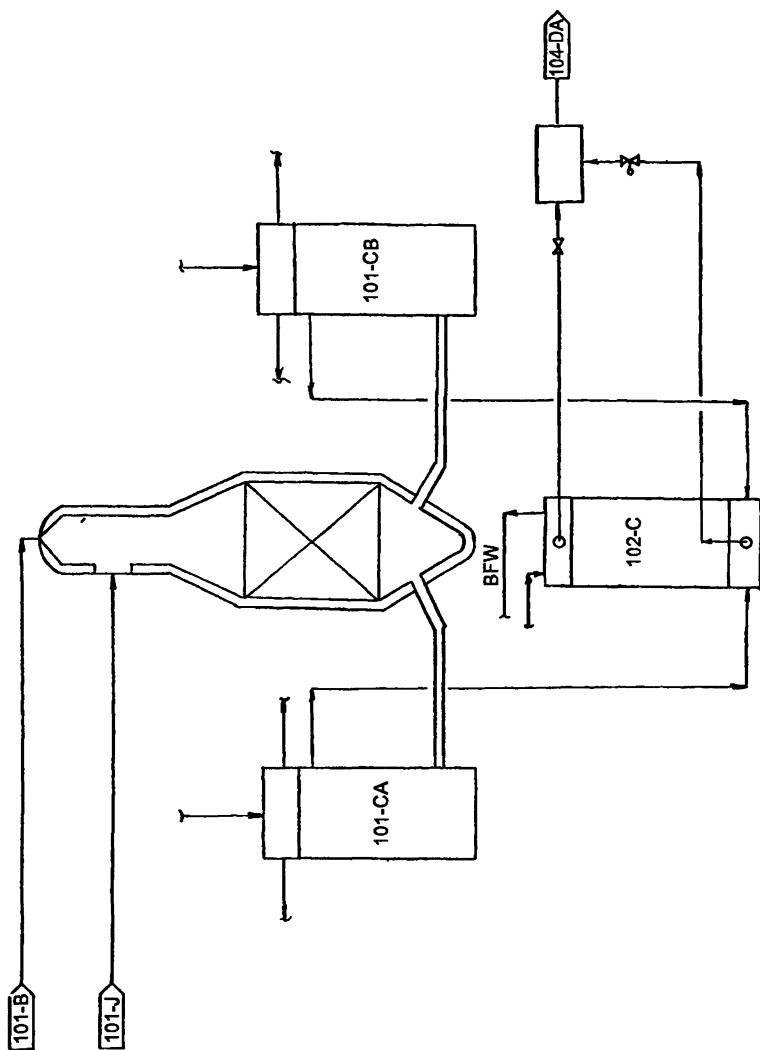
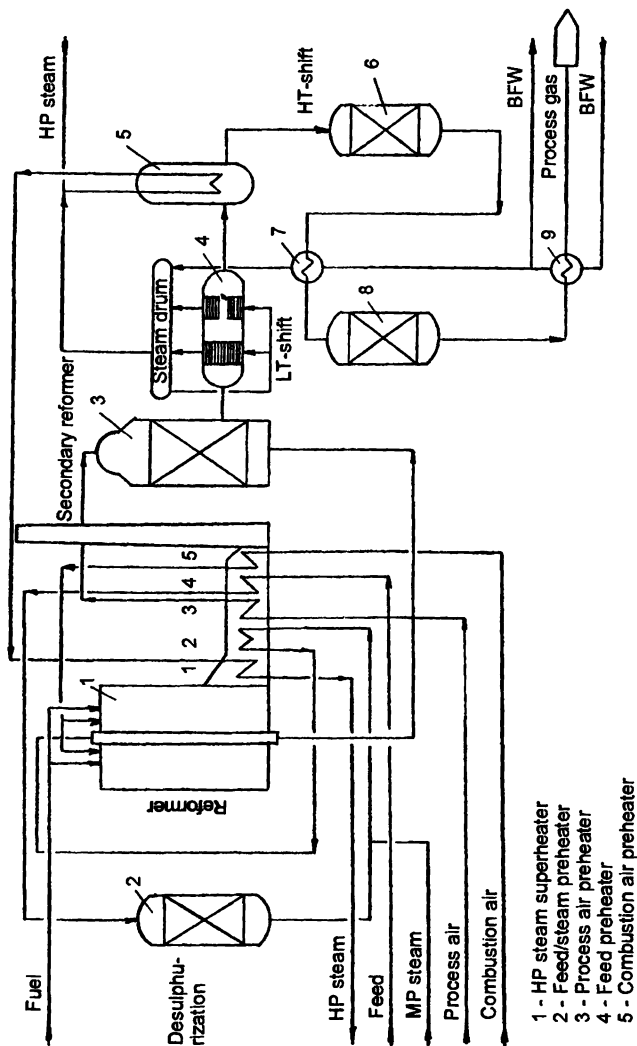
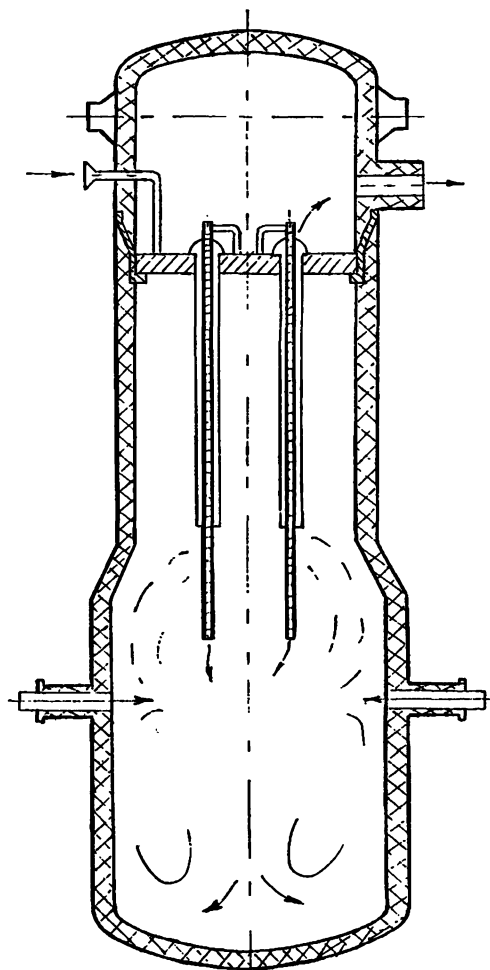


Рис. 3.3 Конверсия метана II ступени.



### Рис. 3.4 Steam reforming and CO shift.



**Рис. 3.5 Комбинированный автотермический риформинг (тандем).**

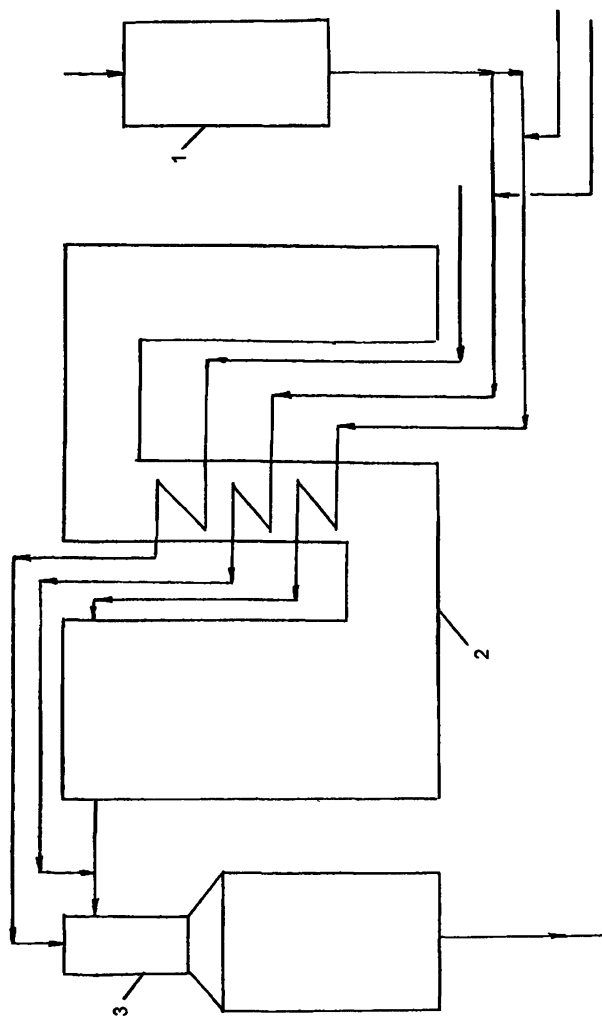


Рис. 3.6 Модернизация стадии конверсии углеводородов (АМ-76).  
1 - сероочистка; 2 - первичный риформинг; 3 - вторичный риформинг.

## Литература.

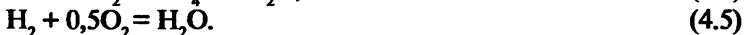
1. Chem. Age. Ind., 1979, v.30, p.75.
2. Степанов А.П. Получение водорода и водородсодержащих газов. К., «Наукова думка», 1982.
3. Быстрова Г.Е. и др. Труды ГИАП, 1975, вып.33, с.21.
4. Сосна М.Х., Фролова В.И. Сводный обзор программ для расчета в странах - членах СЭВ. М., НИИТЭХИМ, 1978, вып.9-10 (62-63), с.70.
5. Аэров М.Э., Тодес О.М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Л., «Химия», 1968.
6. Бахшиян Ц.А. Трубчатые печи с излучающими стенами топок. М., ГОСИНТИ, 1960.
7. Баклашов В.Е. и др. Труды Гипронефтемаш, 1969, вып.5 (15), с.170.
8. Зигель Р., Хауэлл Дж. Теплообмен излучением, М., «Мир», 1975.
9. Демиденко И.М. и др. Катализаторы и процессы с их применением в азотной промышленности. Горловка, 1998, с.183.
10. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов. / Под ред. А.Г.Лейбуш. М.: «Химия», 1971.
11. Бродянский В.М. Дис.канд.техн.наук. М.: МЭИ, 1967.
12. Вопросы термодинамического анализа / Под ред. В.М.Бродянского. М.: «Мир», 1965.
13. Шаргут Я., Петела П. Эксергия. М.: «Энергия» 1969.
14. Гуцин А.Д., Семенов В.П. Каталитическая конверсия природного газа. М.: «Химия», 1970.
15. Семенов В.П., Сосна М.Х., Фадеева С.Н., Лейтес И.Л. //Хим.пром. 1975, N5, с.359.
16. Семенов В.П., Сосна М.Х., Лейтес И.Л. //ТОХТ, 1977, N2, с.276.
17. Семенов В.П., Сосна М.Х., Гольдина О.Б. // ТОХТ, 1979, т.13, N4, с.600.
18. Гельфер Г.Я., Сосна М.Х., Гольдина О.Б. //Хим.пром.,1991, № 1, с.32.
19. Дыгнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г. Мембранное разделение газов. М., Химия, 1991, с.341.



## Глава 4.

### Конверсия оксида углерода.

Газ, полученный в результате конверсии углеводородов, содержит значительное количество моно- и диоксида углерода (от 10 до 35 % и от 15 до 30 %, соответственно). Моноксид углерода является потенциальным источником водорода. Методы каталитической очистки газа от кислородсодержащих веществ основаны на следующих экзотермических реакциях:



В нашем случае наибольший интерес представляет реакция (4.1). Этот процесс распространен в промышленности и стал одним из наиболее важных методов производства водорода. Газификация каменного угля расширяет сырьевую базу для производства водорода по этой реакции.

Вообще реакции (4.1-4.4) могут протекать с высокими степенями превращения, однако, скорости их ничтожно малы, поэтому реакции проводят в присутствии катализаторов. Все рассматриваемые процессы сопровождаются выделением большого количества тепла, что вызывает резкое возрастание температуры в зоне катализа. Первая реакция обратима. К тому же необходимо учитывать, что свойства исходных газов и продуктов реакции с повышением давления изменяются, что приводит к уменьшению степени конверсии CO по сравнению с атмосферным давлением. Предел, до которого максимальная степень превращения ограничивается равновесием, определяется термодинамическими соображениями.

Согласно закону действия масс константа равновесия реакции (4.1) описывается уравнением:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (4.6)$$

$P$  – равновесное давления соответствующих компонентов, Па.

Логарифмическая зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением [1]:

$$\ln K_p = -\frac{2059}{T} + 1,5904 \lg T - 1,817 \cdot 10^{-3} T + 5,65 \cdot 10^{-7} T^2 - 8,24 \cdot 10^{-11} T^3 - 1,5313. \quad (4.7)$$

Изменение свободной энергии от температуры подчиняется зависимости [1]:

$$\Delta Z = -8930 + 8,3T \quad (4.8)$$

Для данной реакции температура 1073 К - термодинамический предел, ниже которого она термодинамически вероятна.

Как видно, равновесие не зависит от давления, процесс конверсии идет без изменения объема. Очевидно, что реакцию желательно приводить при возможно более низкой температуре. На практике реакцию проводят в две ступени - в реакторе высокотемпературной конверсии и в реакторе низкотемпературной конверсии. Уменьшение остаточного содержания СО может быть достигнуто при снижении температуры и увеличении концентрации в газе водяного пара.

Зависимость теплового эффекта реакции конверсии монооксида углерода от температуры можно выразить уравнением [2]:

$$q = 9420 + 3,16T - 8,314 \cdot 10^{-3} T^2 + 5,17 \cdot 10^{-6} T^3 - 1,131 \cdot 10^{-9} T^4, \quad (4.9)$$

где

$q$  - тепловой эффект реакции при постоянном давлении, кал/моль;

$T$  - абсолютная температура, К.

Увеличение значения константы равновесия с понижением температуры показывает, что равновесие реакции:



смещается вправо, т.е. в сторону образования водорода и  $\text{CO}_2$ . Следовательно, для более полной конверсии монооксида углерода необходимо стремиться к осуществлению низкотемпературного процесса.

Можно также увеличить степень конверсии монооксида углерода путем смещения этой реакции вправо за счет увеличения содер-

жания водяного пара в реакционной смеси или удаления  $\text{CO}_2$  из зоны реакции. Задаваясь равномерной степенью превращения и зная константу равновесия для выбранных температур, можно рассчитать оптимальное соотношение пар:газ для любого состава газовых смесей по уравнению:

$$K_p = \frac{(b_0 + a_0 \cdot \alpha_p) \cdot (c_0 + a_0 \cdot \alpha_p)}{(a - a_0 \cdot \alpha_p) \cdot (n - a_0 \cdot \alpha_p)} \quad [1], \quad (4.11)$$

где

$a_0, b_0, c_0$  - соответственно, концентрации  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  в начальном сухом газе, доля единиц;

$n$  - соотношение пар:газ;

$a_p$  - равновесная степень превращения монооксида углерода, доля единиц.

Как указано выше, повышение давления не вызывает смещения равновесия. Несмотря на это проведение процесса конверсии при повышенном давлении дает некоторые преимущества в увеличении скорости реакции, экономии энергии на сжатие газа, уменьшении размеров аппаратов и т.п. [2]

Повышение температуры газа  $\Delta t$ , обусловленное выделением тепла в зоне реакции, зависит от состава газа, избытка водяного пара и степени конверсии монооксида углерода [2]:

$$\Delta t = \frac{q \cdot a_0 \cdot \alpha}{c_{\varphi} (1 + n)}, \quad (4.12)$$

где

$\Delta t$  - повышение температуры конвертированного газа за счет тепла реакции,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$q$  - тепловой эффект реакции,  $\text{кДж/моль}$ ;

$C_{\varphi}$  - средняя теплоемкость реакционной смеси,  $\text{кДж/(моль} \cdot ^{\circ}\text{C)}$ ;

$\alpha_0$  - начальная концентрация  $\text{CO}$ , моль;

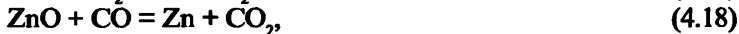
$\alpha$  - степень превращения  $\text{CO}$ ;

$n$  - объемное соотношение пар:газ.

Катализаторы для таких окислительно-восстановительных реакций кроме высокой активности должны обладать селективными свойствами, характеризующимися умеренной гидрирующей функцией. Это необходимо, чтобы достичь соответствующих скоростей реакций без заметного образования метана. Требование к стабильности катализатора в случае реакционного газа, определило выбор

в качестве катализатора металлической меди (Zn-Cu катализатор НТК),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeS}$  (ВТК).

Основные реакции, протекающие на низкотемпературных цинк-медных катализаторах:



### Конверсия СО I ступени.

Технологическая схема двухступенчатой конверсии оксида углерода представлена на рис.4.1.

Поступающий в реактор высокотемпературной конверсии СО газ имеет состав, %:

$\text{H}_2$	-	57÷58,
$\text{N}_2$	-	22÷23,
$\text{CO}$	-	11,5÷12,5,
$\text{O}_2$	-	7÷8,
$\text{Ar}$	-	0,25,
$\text{CH}_4$	-	0,35.

Соотношение пар : газ составляет примерно 0,65:1 и поддерживается за счет пара, поступающего в первичный и вторичный риформинг. При необходимости пар можно подать и непосредственно в реактор, однако это энергетически нецелесообразно.

Реактор поз.104-ДА содержит 80,6 м<sup>3</sup> катализатора высокотемпературной конверсии СО, состоящего из хрома и оксида железа.

Максимальная скорость разогрева катализатора составляет 100 °С в час. Попадание воды на разогретый катализатор недопус-

тимо. Катализатор значительно теряет прочность в результате увлажнения, как в свежем, так и в восстановленном состоянии и лишь после подсушки катализатора при  $100+110^{\circ}\text{C}$  прочность восстанавливается. Таким образом, при подъеме температуры до  $100^{\circ}\text{C}$  необходимо сделать выдержку для удаления влаги.

Нормальный перепад давления в реакторе составляет примерно  $0,03\text{ МПа}$ . На некоторых установках наблюдается перепад давления по слою катализатора  $0,2\text{ МПа}$  без вреда для катализатора. При отсутствии механических причин в состоянии реактора повышение сопротивления слоя катализатора связано, в основном, с изменением его механической прочности, вынуждающей к преждевременной перегрузке катализатора. Такие случаи часто наблюдаются при использовании полочных или шахтных реакторов. В агрегатах, применяющих реакторы с радиальным ходом, сопротивление катализатора в процессе работы меняется незначительно.

При разрушении катализатора возможны дополнительная усадка и байпасы. Особенно это необходимо учитывать при загрузке катализатора в аппараты с радиальным ходом. Необходимо тщательно рассчитывать высоту, так называемого, затворного слоя.

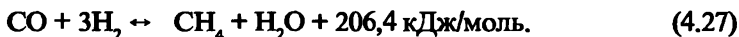
Максимальная рабочая температура для катализатора ВТК СО составляет примерно  $440+450^{\circ}\text{C}$  в любой части слоя. Наиболее низкая входная температура для начала реакции равна приблизительно  $330^{\circ}\text{C}$ . Предполагается, что при расчетной производительности с постаревшим катализатором входная температура будет равна примерно  $370^{\circ}\text{C}$ . С новым катализатором эффективная температура входа должна быть между  $330$  и  $370^{\circ}\text{C}$ . За счет снижения температуры входа газа, при сохранении степени конверсии, можно продлить срок службы катализатора.

Восстановление катализатора начинается при  $150+170^{\circ}\text{C}$  и почти заканчивается при  $300^{\circ}\text{C}$ . Катализатор обычно восстанавливают реакционной газовой смесью при объемной скорости не менее  $150+200\text{ ч}^{-1}$ . Восстановление протекает со значительной скоростью обычно в процессе разогрева и набора давления на стадиях процесса. Подъем температуры после  $170^{\circ}\text{C}$  ведут со скоростью  $40+50^{\circ}\text{C}$  в час. Также постепенно поднимается давление.

Активной фазой железохромового катализатора является тетрооксид трижелеза ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), образующийся в процессе восстановления. В катализаторе образуется твердый раствор  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  шпинельного типа - происходит замещение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллической решетке  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . Оксид хрома рассматривается как

стабилизатор активного компонента. Избыток оксида хрома в виде свободной фазы снижает активность катализатора.

В большинстве промышленных катализаторов высокотемпературной конверсии СО содержится сера. Для защиты катализатора низкотемпературной конверсии СО и системы «Карсол» сера должна быть удалена из катализатора. Стадия обессеривания является самостоятельной операцией. Для стадии обессеривания поднимают температуру примерно до 400 °С. Соотношение пар:газ при этом поддерживают равным примерно 3. Пар для этой цели может подаваться прямо в реактор ВТК, не меняя количества пара в первичный и вторичный риформинг. Обычно процесс обессеривания занимает в среднем 72 часа. Новые катализаторы, в частности катализаторы фирмы «Topsoe», не нуждаются в операции обессеривания и потому очень выгодны в эксплуатации. Содержание серы в газе, поступающем на катализатор НТК СО, не должно превышать 0,5 мг/м³. В отсутствии водяного пара или при его недостатке может происходить перевосстановление катализатора с образованием металлического железа, которое катализирует реакцию метанирования:



Для предотвращения перевосстановления газ должен содержать не менее 15 % водяного пара.

Если соотношение пар:СО меньше 1, на железохромовом катализаторе в процессе восстановления протекает еще одна нежелательная реакция:



Образующийся углерод откладывается на поверхности катализатора, что приводит к сильному и быстрому снижению его активности.

В случае если газ-восстановитель содержит оксид углерода, то по мере восстановления начинает протекать и конверсия:



Конверсия 1 % СО вызывает повышение температуры, примерно на 8+10 °С.

В отсутствии водяного пара с большой скоростью протекает реакция Будуара ( $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ ), катализатор зауглераживается и теряет активность, практически полная потеря активности может произойти за несколько минут.

Температура в слое катализатора не должна быть выше  $530^\circ\text{C}$ , т.к. при более высоких температурах происходит спекание катализатора и снижение его активности. Еще одно, более существенное ограничение по температуре: максимальная расчетная температура высокотемпературного конвертора СО составляет  $492^\circ\text{C}$  и никогда не должна превышать во избежание механического повреждения аппарата.

Для получения необходимой конверсии СО при использовании полностью восстановленного катализатора основными рабочими переменными величинами являются температура, соотношение пар:газ и скорость потока. Обычно принято поддерживать рабочую температуру на расчетном уровне, чтобы получить желательное содержание оксида углерода 3,1 % в выходящем газе. При наличии свежего высокоактивного катализатора температура может быть на  $14\pm 20^\circ\text{C}$  ниже. По мере старения катализатора для сохранения необходимой степени конверсии температуру необходимо повышать. Если конверсия приближается к равновесию, повышение температуры приведет к уменьшению конверсии СО. И наоборот, если конверсия находится существенно в точке равновесия, понижение температуры увеличивает конверсию СО. Однако, если конверсия далека от равновесия, понижение температуры, по-видимому, уменьшит конверсию СО. Это объясняется тем, что реакция является обратимой и низкая температура способствует конверсии оксида углерода, однако, высокая температура способствует скорости реакции.

Отношение водяного пара к газу обычно поддерживается на расчетном уровне, который устанавливается отношением водяного пара к углероду 3,5:1 в печи первичного риформинга. Увеличение потока водяного пара ведет к увеличению конверсии СО, если реакция уже близка к равновесию. Нормальное отношение водяного пара к сухому пару для ВТК СО составляет приблизительно 0,58:1.

Работа реактора высокотемпературной конверсии оксида углерода в данном процессе несколько далека от оптимальной. Возможность и способы эксергической оптимизации процесса конверсии оксида углерода водяным паром в современных промышленных производствах аммиака приобретают большое значение.

Все процессы производства аммиака весьма энергоемки. Так затраты энергии в многотоннажных производствах аммиака на базе природного газа по энерготехнологической схеме с паровой трубчатой конверсией метана для лучших агрегатов СНГ составляют около 10 Гкал на 1 т аммиака. В настоящее время проводятся исследования, направленные на усовершенствование и оптимизацию различных стадий производства аммиака с целью экономии тепла и энергии. Одним из плодотворных методов поиска способов экономии энергии является эксергический анализ. Существует возможность эксергической оптимизации экзотермических химических процессов. В основе такой оптимизации лежит объективное противоречие между необходимостью полнее провести химическую реакцию (т.е. в соответствии с условиями равновесия снижать температуру) и стремлением максимально использовать ее энергию, т.е. в данном случае проводить реакцию при высокой температуре для получения пара высоких параметров. Действительно, в результате должен существовать оптимум, соответствующий максимальному эксергическому к.п.д. процесса (или минимуму потерь эксергии на единицу полученного полезного продукта, либо на единицу переработанного сырья и т.п.). Если реакция протекает вблизи эксергического оптимума, это означает, что производительность реактора может быть снижена; однако при этом будут уменьшены удельные энергетические затраты или увеличено до максимальной величины удельное (на единицу продукта) количество энергии, произведенное в ходе реакции. Таким образом, эксергетическая оптимизация позволяет найти наиболее выгодный с позиций энергетики режим с учетом всех прямых и побочных эффектов, т.е. затраты всех видов сырья и энергии и производство всех видов прямых и побочных продуктов.

При увеличении температуры конверсии оксида углерода повышается энергетическая ценность тепла химической реакции или, что тоже самое, его работоспособность или эксергия:

$$E = H - H_0 - T_0 (S - S_0), \quad (4.30)$$

где

$H, S$  - энтальпия и энтропия компонента парогазовой смеси при температуре и давлении процесса,

$H_0, S_0$  - энтальпия и энтропия при условиях окружающей среды, т.е. при  $T_0 = 293$  К и давлении 0,1 МПа.

Чем выше температура реакции, тем меньше прирост энтропии и соответственно, тем меньше потери эксергии. Это означает,



что, в конечном счете, возможно снижение энергетических затрат на стадии конверсии оксида углерода благодаря более квалифицированному использованию тепла реакции для генерирования пара высоких параметров. Однако с повышением температуры равновесие реакции:



сдвигается влево. Это может привести к потерям эксергии из-за неполноты протекания реакции конверсии вследствие потерь сырья и увеличения энергетических затрат на дальнейших стадиях процесса.

Таким образом, влияние температуры на потери эксергии указывает на возможность существования оптимальной температуры, которая соответствует минимуму потерь эксергии на единицу прореагировавшего оксида углерода, либо максимуму вступившего в реакцию с водяным паром оксида углерода на единицу потерь эксергии. Проведение реакции конверсии оксида углерода в оптимальном режиме позволит свести к минимуму эксергические затраты в процессе.

Другим фактором, влияющим на степень протекания реакции конверсии оксида углерода и потери эксергии в процессе, является соотношение пар:газ на входе в конвертор. Увеличение избытка водяного пара в соответствии с условиями равновесия реакции конверсии позволяет повысить степень протекания реакции в соответствии с результатами расчета, проведенного по равновесным данным [3]. С точки зрения энергетического баланса увеличение соотношения пар:газ не должно влиять на энергетические затраты, так как с ростом энтальпии смеси на входе в реактор соответственно повышается энтальпия на выходе из него. Однако эксергический анализ показывает, что этот вывод неверен. Дело в том, что, как и в любом процессе смешения [4], при смешении пара с газом эксергия компонентов смеси уменьшается. Это приводит к тому, что при использовании тепла парогазовой смеси пар конденсируется при переменной температуре, и в результате тепло этого пара используется хуже, т.е. на более низком температурном уровне, чем тепло того же количества пара при конденсации его в чистом виде. Поэтому увеличение соотношения пар:газ на входе в конвертор приводит к росту потерь эксергии, связанных с необратимым смешением пара с газом. В связи с этим можно ожидать, что существует оптимальное соотношение пар:газ, соответствующее минимуму удельных потерь эксергии.

Таким образом, при проведении процесса конверсии по принципу Ле-Шателье (снижение температуры, увеличение соотношения пар: газ) повышается выход продукта, но возрастают внутренние потери эксергии (т.е. потери, зависящие от термодинамической необратимости самого процесса), уменьшаются внешние потери эксергии (т.е. потери, зависящие от влияния неполноты протекания реакции на последующие стадии) и увеличивается полезная производительность системы. При проведении процесса по принципу «анти-Ле-Шателье» [5] снижаются внутренние потери эксергии, но уменьшается полезная производительность и увеличиваются внешние потери эксергии. Эти потери иногда сложным образом зависят от степени протекания реакции; причем зависимость различна в разных технологических схемах. В конкретных случаях она выглядит следующим образом. Чем более полно протекает конверсия оксида углерода, тем выше концентрация диоксида углерода в конвертированном газе и, соответственно, несколько возрастают затраты энергии на последующей стадии очистки газа от диоксида углерода. С другой стороны, уменьшение концентрации оксида углерода в газе на выходе из конвертора приводит к различным последствиям в зависимости от способа дальнейшей переработки газа. Очистка от небольших количеств непрореагировавшего оксида углерода (0,2+0,6%) после низкотемпературного конвертора, осуществляется каталитическим гидрированием (метанированием). Чем больше концентрация оксида углерода в газе после конверсии CO, тем выше потери водорода на метанирование.

Чем больше образуется метана, тем быстрее он накапливается в цикле синтеза аммиака и тем большее количество его необходимо выводить из цикла синтеза аммиака в виде продувочных газов. При этом теряется целевой продукт - водород - в количестве, прямо пропорциональном количеству метана.

Если энергетические затраты составляют основную часть затрат, то в качестве критерия оптимизации принимают эксергический к.п.д., равный отношению суммы потоков эксергии, подводимых к системе, к сумме потоков, отводимых от системы. Коэффициент полезного действия может быть малочувствителен к изменениям режима конверсии оксида углерода, так как через систему могут проходить потоки эксергии, непретерпевающие изменений в ходе процесса. Например, через конвертор оксида углерода проходит поток водорода, полученный ранее, в конверторе метана.

Рассматривая только первую ступень конверсии оксида углерода, принимая, что концентрация СО на выходе из второй ступени остается постоянной, изменение режима конвертора первой ступени не влияет на все последующие стадии. Оценка показала, что потери эксергии на второй ступени относительно невелики, так как на ней количество прореагировавшего оксида углерода сравнительно мало. Поэтому оправдана и оптимизация конвертора первой ступени как изолированного аппарата, в котором перерабатывается оксид углерода и вырабатывается тепло.

В настоящее время с целью экономии энергии в новых агрегатах производства аммиака рассматривается вопрос о снижении температуры и соотношения пар:газ на стадии конверсии оксида углерода. Расчеты проведены Н.А.Андреевой, Т.А.Семеновой, И.Л.Лейтес (ГИАП, г. Москва) с учетом допущения, что на выходе из конвертора достигается равновесие; при расчете использовались известные данные [7]; физическая эксергия рассчитывалась по данным для энтальпии и энтропии при заданных температуре и парциальном давлении компонентов парогазовой смеси [8] и взятым из [6] значениям химической эксергии. Это позволяет сделать следующие выводы.

Потери эксергии в конверторе и степень конверсии оксида углерода снижается с повышением температуры газа на входе в конвертор и с уменьшением соотношения пар:газ. Одновременно с увеличением степени конверсии оксида углерода возрастают потери эксергии. Максимальная степень превращения оксида углерода достигается только при высоких соотношениях пар:газ, равных 0,5+0,6, что сопряжено с резким увеличением потерь эксергии. Отсюда следует, что действительно не всегда целесообразно добиваться чрезмерно высоких степеней превращения, поскольку это приводит к увеличению энергетических затрат на единицу произведенного продукта.

Оптимальный режим конверсии оксида углерода расположен вблизи температуры 400 °С и соотношения пар:газ от 0,2 до 0,4. При повышении температуры более 400 °С удельные потери эксергии растут из-за уменьшения степени конверсии оксида углерода, при понижении температуры менее 400 °С рост удельных потерь эксергии связан с увеличением потерь эксергии на стадии конверсии. С ростом соотношения пар:газ выше найденного оптимального значения 0,2+0,4 удельные потери эксергии повышаются вследствие увеличения потерь эксергии, связанных с необратимым смешением пара с газом. Уменьшение соотношения пар:газ ниже оптимального при-

водит к снижению степени конверсии и, следовательно, увеличению удельных потерь эксергии. Таким образом, конверсию оксида углерода первой ступени целесообразно осуществлять при температуре на входе в конвертор около 400 °С и соотношении пар:газ от 0,2 до 0,4.

Как сказано выше, в современных многотоннажных производствах аммиака конверсию оксида углерода первой ступени проводят при температуре на входе около 350 °С. Следовательно, процесс протекает при температуре несколько ниже расчетной оптимальной, но близко к ней. Соотношение пар:газ на входе в первую ступень в промышленных условиях поддерживается равным 0,55. Это невыгодно с точки зрения энергетики, но позволяет достичь высоких степеней превращения оксида углерода. Следовательно, целесообразно изыскать практические возможности его снижения. Снижение соотношения пар:газ от 0,55 до найденного значения - 0,3 позволит существенно уменьшить расход пара в производстве аммиака.

Поскольку важнейшим показателем работы конвертора является концентрация оксида углерода в конвертированном газе, необходимо знать, каким концентрациям оксида углерода соответствуют минимальные удельные потери эксергии. Расчеты показывают, что удельные потери эксергии связаны с концентрацией оксида углерода в газе на выходе из конвертора. С увеличением соотношения пар:газ на входе в конвертор и уменьшения концентрации оксида углерода на выходе из конвертора удельные потери эксергии растут. Минимальные потери эксергии соответствуют концентрации оксида углерода 4+7 % об. при соотношениях пар:газ 0,2+0,4. При уменьшении концентрации оксида углерода менее 4 % удельные потери эксергии резко возрастают. Так, для соотношения пар:газ равного 0,4, при концентрации оксида углерода на выходе из конвертора 4 % об. удельные потери эксергии составляют 121 ккал/м<sup>3</sup>, при концентрации оксида углерода ~1 % - 157 ккал/м<sup>3</sup>. Такое увеличение удельных потерь эксергии вызвано тем, что наряду с возрастанием степени конверсии оксида углерода значительно повышаются потери эксергии. При увеличении концентрации оксида углерода выше оптимальной удельные потери эксергии возрастают за счет неполноты реакции.

Минимальные удельные потери эксергии лежат в области концентраций оксида углерода 4+7 % об. при температуре на входе в конвертор 400 °С. Таким образом, при конверсии оксида углерода в конверторе первой ступени энергетические затраты на единицу про-

реагировавшего оксида углерода минимальны при концентрации оксида углерода на выходе из конвертора равной 4±7 % об. в сухом газе.

При осуществлении этих рекомендаций следует иметь в виду, что к катализатору низкотемпературной конверсии при этом предъявляются повышенные требования.

### **Пассивация и восстановление катализатора СТК СО**

При вынужденных или плановых остановках агрегатов производства аммиака часто возникает необходимость пассивации катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода.

Основными применяемыми катализаторами СТК СО являются железохромовый и железохромовый с добавками  $\text{KMnO}_4$ .

Известно, что активным компонентом этого катализатора в отношении реакции конверсии оксида углерода является магнетит и перевод восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до Fe ведет к потере его активности.

Исследованиями Г.С.Шитиковой, А.М.Алексеева и др. (ГИАП, г.Москва) было установлено, что железохромовый катализатор восстанавливается в интервале температур 190+260 °С и температурой максимума 235 °С, железохромовый катализатор с добавлением  $\text{KMnO}_4$  в интервале температур 175+280 °С и температурой максимума 235 °С.

В исходном состоянии железохромовые катализаторы представляют собой ряд твердых растворов типа замещения  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в решетке  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . При восстановлении железохромового катализатора значительное содержание фазы магнетита образуется при температурах 280+300 °С. Если температура будет выше 300 °С, то может произойти дальнейшее восстановление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до Fe, при этом содержание активной формы в катализаторе уменьшается.

Железохромовые катализаторы после восстановления их водородом при температуре 280 °С и последующей выдержке при этой температуре становятся пирофорными. С ростом температуры восстановления тепловой эффект последующего взаимодействия катализатора с воздухом при комнатной температуре увеличивается. Если процесс восстановления вести при более низких температурах, то катализатор не разогревается при взаимодействии с кислородом воздуха. Железохромовый катализатор становится пирофорным в результате полного восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . С появлением фазы металлического железа пирофорность катализатора уве-

личивается. Железохромовый катализатор с добавками  $\text{KMnO}_4$ , восстановленный при температуре  $280^\circ\text{C}$ , поглощает большее количество кислорода, чем железохромовый катализатор без добавки  $\text{KMnO}_4$ , восстановленный при той же температуре. Железохромовый катализатор и железохромовый с добавками  $\text{KMnO}_4$ , восстановленные при температуре  $280^\circ\text{C}$ , имеют примерно одинаковую степень восстановления по железу, то эта разница (в поглощении  $\text{O}_2$ ), вероятно, объясняется окислением пирофорного  $\text{MnO}$ , который образуется при восстановлении в водороде при этой температуре  $\text{MnO}_2$ , входящего в состав прокаленного железохромового катализатора с добавками  $\text{KMnO}_4$ . Пирофорный  $\text{MnO}$  способен окисляться кислородом воздуха даже при комнатной температуре, но эта способность находится в зависимости от условий образования  $\text{MnO}$ , т.е. перегрев  $\text{MnO}$  при восстановлении до  $400^\circ\text{C}$ , возможно, приводит к потере способности  $\text{MnO}$  окисляться кислородом (возможно окисление имеет место, но в меньшей степени). Кроме того, при образовании оксидов марганца кислородом наряду с процессом окисления, часть кислорода может хемосорбироваться.

При пассивации катализатора величина степени окисляемости определяется главным образом температурой пассивации и практически не зависит от содержания кислорода в пассивирующей среде (табл.4.1).

Пассивация катализатора в чистом  $\text{CO}_2$  при температуре  $300^\circ\text{C}$  не наблюдается. Пассивация восстановленных катализаторов смесью кислорода и диоксида углерода приводит к меньшей степени окисления, чем пассивация смесью кислорода и азота при одной и той же температуре.

Пользуясь табл.4.2 в процессе эксплуатации можно подобрать подходящий режим пассивации катализатора.

### Конверсия $\text{CO}$ II ступени.

Низкотемпературная конверсия оксида углерода проводится в реакторе НТК  $\text{CO}$  на цинкмедном катализаторе. Реактор содержит  $70,1 \text{ м}^3$  катализатора. Низкотемпературный конвертор  $\text{CO}$  рассчитан на работу при входной температуре  $240^\circ\text{C}$  максимально. Обычно рабочая входная температура газа составляет  $210\div 220^\circ\text{C}$  при содержании  $\text{CO}$  в газе  $3,1\%$ . Содержание  $\text{CO}$  в газе на выходе из реактора не должно превышать  $0,5\%$  об. (в пересчете на сухой газ).

Таблица 4.1 Зависимость степени окисления запассивированных образцов катализатора от температуры пассивации и состава пассивирующей смеси.

Температура пассивации, °С	Состав пассивирующей смеси, % (по объему)	Степень окисления, %
<b>Железохромовый</b>		
Комнатная	2 % O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	28
100		40
300		88
Комнатная		20
300	1 % O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	85
100	2,5 % O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	14
140	2,0 % O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	48
155	7,9 % O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	50
190	2,5 % O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	61
310	2,5 % O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	58
310	25,0 % O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	56
<b>Железохромовый с добавками KMnO<sub>4</sub></b>		
Комнатная	2 % O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	30
100		36
100	1 % O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	40

Таблица 4.2 Зависимость теплового эффекта пассивации воздухом при комнатной температуре и количества поглощенного катализатором кислорода от температуры предварительного восстановления катализатора.

Катализатор	Температура восстановления в H <sub>2</sub> , °С	Тепловой эффект пассивации, Дж/г катализатора	Количество поглощенного кислорода x10 <sup>6</sup> , моль/г катализатора
Железохромовый	240	малая величина	-
	280	101,0	68,6
	400 ÷ 410	343,0	143,2
Железохромовый с добавками KMnO <sub>4</sub>	280	270,0	99,4
	350	387,2	-
	400	365,0	157,0



Содержание меди (в пересчете на  $\text{CuO}$ ) в катализаторах НТК меняется в пределах от 25 до 50 %. В промышленных катализаторах в исходном состоянии медь находится в виде оксида или соединений шпинельного типа. При восстановлении образуется значительное количество металлической меди. Предполагается, что ответственной за каталитическую активность является нольвалентная медь в мелкодисперсном состоянии. Поэтому медь должна быть хорошо застabilизирована, чтобы не рекристаллизовываться во время эксплуатации. С этой целью в контакты вводятся стабилизирующие добавки.

Роль стабилизирующих добавок выполняют оксиды цинка, хрома, алюминия, магния, титана и др. Хорошими стабилизаторами являются также соединения шпинельного типа; высокой устойчивостью обладает медь, входящая в состав твердого раствора со стабилизирующим компонентом. Необходимо, чтобы стабилизирующие добавки были устойчивы и не рекристаллизовались в процессе конверсии.

Конвертированный газ в смеси с некоторым количеством водяного пара выходит из высокотемпературного конвертора  $\text{CO}$  при температуре приблизительно  $430^\circ\text{C}$  и направляется в котел-утилизатор после I ступени конверсии  $\text{CO}$  поз.103-С (рис.4.1), где охлаждается приблизительно до  $332^\circ\text{C}$ , отдавая тепло питательной воде, генерируя таким образом дополнительно насыщенный пар высокого давления. Необходимая температура на входе в НТК регулируется подачей газа через котел-утилизатор поз.103-С. После поз.103-С газ далее охлаждается от  $210$  до  $238^\circ\text{C}$  в подогревателе поз.104-С газом, поступающим в метанатор поз.106-Д, и направляется в низкотемпературный конвертор  $\text{CO}$ .

Подогреватель поз.104-С используется также для регулирования температуры газа, поступающего в метанатор, подобно тому, как котел-утилизатор поз.103-С используется для регулирования температуры газа, поступающего в НТК. Так что любые манипуляции с теплообменом поз.104-С немедленно скажутся на температуре входа газа или в реактор НТК  $\text{CO}$ , или в метанатор.

В газе после высокотемпературной конверсии оксида углерода всегда содержится незначительное количество аммиака (в газовом конденсате после ВТК его содержание иногда составляет  $500\text{--}600$  мг/л). Имеются сведения, что аммиак на низкотемпературном катализаторе реагирует с оксидом углерода и водородом, образуя амины. Последние оказывают отравляющее действие на катализатор, одна-



ко подробно образование аминов и их действие на НТК не изучалось.

Известно также об образовании муравьиной кислоты на катализаторах высоко- и низкотемпературной конверсии СО. Так в литературе [24] показано, что в присутствии в исходном газе метана, этилена и метилового спирта на оксидных катализаторах железа при температуре 350+450 °С имеет место образование муравьиной кислоты и муравьиного альдегида.

На восстановленном цинкхроммедном катализаторе при температуре 250+300 °С и наличии в исходном газе СО и Н<sub>2</sub> наблюдается образование метанола и уксусной кислоты, и как конечный продукт - муравьиной кислоты.

Из вышеизложенного следует, что в процессе конверсии оксида углерода на железохромовом и цинкмедьхромовом катализаторах уже при регламентных условиях имеет место образование муравьиной кислоты.

В нормальных условиях питающий газ метанатора, поступающий из абсорберов СО<sub>2</sub>, связанных с сепаратором поз.103-F (рис.1.5), при температуре 70 °С, подогревается в теплообменнике поз.136-С, расположенном на выходе из первой ступени компрессора поз.103-J (рис.1.6). Этот газ может нагреваться до температуры 120 °С, однако имеется возможность байпасировать теплообменник поз.136-С со стороны синтез-газа, если это требуется для оптимизации входной температуры низкотемпературного конвертора СО и метанатора.

Когда теплообменник поз.136-С в работе, то при каждом отключении компрессора синтез-газа поз.103-J должны быстро приниматься меры к тому, чтобы сохранить температуру входа газа в НТК выше температуры конденсации водяного пара. Не допускается подача на катализатор НТК парогазовой смеси при температуре ниже точки росы (в условиях крупнотоннажного агрегата она составляет 180+190 °С). Обычно температура на входе в слой катализатора должна быть на 10+15 °С выше температуры точки росы. При конденсации пара в катализатор попадают примеси, содержащиеся в паре, конденсате и газе, что может привести к снижению активности и устойчивости, а также к разрушению катализатора. Последнее сопровождается повышением сопротивления слоя катализатора, образованием пыльных мешков и даже выносом пыли в системы поташной («Карсол») и МЭА-очистки.

Катализатор низкотемпературной конверсии СО очень чувствителен к температуре и дезактивируется при 270 °С. Вместе с тем катализатор может дезактивироваться и под действием реакционной среды, т.е. происходит частичная рекристаллизация активного компонента. Для нормальной работы контакта предполагается температура входа газа примерно 210 °С.

Если все же потеря активности произошла, катализатор можно регенерировать мягким окислением при 220+240 °С и затем опять также следует мягкое восстановление.

Катализатор низкотемпературной конверсии СО реагирует на изменение температуры и отношения водяного пара к газу таким же образом, как и катализатор высокотемпературной конверсии СО. Однако катализатор низкотемпературной конверсии СО значительно более активен при низкой температуре и облегчает задачу получения синтез-газа с очень малым содержанием оксида углерода, удаление которого в противном случае выпало бы на долю метанатора поз.106-D, стоящим последним в цепи очистки синтез-газа.

### **Кинетика восстановления катализаторов НТК СО.**

Разогрев до температуры 200 °С, при которой начинается процесс восстановления катализатора, может способствовать дальнейшему росту температуры в слое из-за высокой экзотермичности восстановления медьсодержащих катализаторов низкотемпературной конверсии СО и большой их загрузки в промышленных конверторах (70+120т). Перегрев приводит к термической дезактивации катализатора.

Кинетику восстановления водородом медьсодержащих систем и катализаторов низкотемпературной конверсии СО, а также взаимодействие катализатора с реакционной смесью изучали А.М.Алексеев, Ю.Л.Павлов с сотрудниками. В результате изучения кинетических зависимостей процесса восстановления оксида меди, как основного восстанавливаемого компонента катализатора, А.М.Алексеев с сотрудниками выделяет отдельные стадии процесса - «гомогенную» область [9], связанную с появлением отдельных атомов и образованием из них центров роста зародышей новой фазы (металлической меди), рост зародышей и развитие поверхности новой фазы и дальнейшее продвижение процесса восстановления оксида меди вглубь твердого материала. Скорость «гомогенной» стадии сравнительно невелика и снижается со временем из-за уменьшения числа потенци-

альных центров реакции.

На второй стадии - «гетерогенной» - с увеличением поверхности раздела фаз, где в основном протекает восстановление, скорость резко возрастает и имеет экстремум, после которого замедление процесса обусловлено завершением формирования поверхностной восстановленной меди. Дальнейшее восстановление затруднено вследствие диффузии газа-восстановителя через восстановленный слой к поверхности раздела фаз внутри твердого материала. Такой же характер зависимости степени и скорости восстановления от времени наблюдается для всех медьсодержащих систем (исследовались катализаторы НТК-4 и НТК-8).

Установлено, что в процессе восстановления медьсодержащих катализаторов водородом при температурах  $135\pm 220^\circ\text{C}$  в реакцию вступает в основном оксид меди. Максимальные скорости восстановления для исследуемых образцов катализаторов различны и уменьшаются в ряду  $\text{CuO-ZnO}$ ,  $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ , НТК-4, НТК-8, что позволяет сделать вывод о характере и силе химической связи оксида меди с другими составляющими катализаторных систем и может быть обусловлено дисперсностью частиц меди в них. Эти факторы определяют реакционную способность  $\text{CuO}$ .

Различие энергий активации и порядков реакции в «гомогенной» и «гетерогенной» областях свидетельствует об их различном механизме. В «гомогенной» области идет восстановление отдельных атомов  $\text{CuO}$ , а в «гетерогенной» реакция протекает на границе раздела фаз исходного оксида меди и новой фазы - металлической меди.

В присутствии водяных паров скорость восстановления снижается на всех стадиях реакции.

Процесс зародышеобразования для системы  $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$  менее продолжительный и восстановление протекает с большей скоростью, чем для системы  $\text{CuO-ZnO}$ . Это можно объяснить более благоприятными условиями адсорбции водорода и зародышеобразования на поверхности  $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ . Однако в период роста ядер восстановление более интенсивно идет в системе  $\text{CuO-ZnO}$ , и высокие степени восстановления достигаются при более низких температурах. Это связано с тем, что в системе  $\text{CuO-ZnO}$  оксиды существуют как независимые фазы, и росту ядер меди при восстановлении ничто не мешает, тогда как в системе  $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$  имеет место более сильная химическая связь оксида меди с оксидом алюминия.

Поскольку в «гетерогенной» области реакция протекает на границе раздела фаз, скорость восстановления должна быть выше для

систем с более диспергированной медью.

При восстановлении катализаторов с начальной температурой 180+200 °С необходимо вести процесс при парциальном давлении водорода не более 0,8 торр, иначе неизбежен перегрев катализатора и его дезактивация. В связи с этим, А.М.Алексеевым с сотрудниками была исследована кинетика восстановления при температурах 80+145 °С и использованием в качестве восстановителей водорода и оксида углерода, а также в присутствии продуктов восстановления - водяных паров и диоксида углерода.

Восстановление катализаторов НТК-4 и НТК-8 при этих температурах сопровождается довольно длительным периодом индукции 15+20 мин, чего не наблюдалось при температурах 200+220 °С. С понижением температуры уменьшается максимальная скорость восстановления.

Можно сказать, что при восстановлении водородом низкотемпературных медьсодержащих катализаторов конверсии СО в области температур 80+145 °С идут, очевидно, те же процессы, что и при 200 + 220 °С - восстановление в основном оксида меди. Парциальное давление водорода 25+62 торр и температура 200+220 °С - параметры восстановления катализатора в промышленности. При снижении температуры восстановления до 120 °С и менее парциальное давление водорода может быть увеличено до 550+600 торр.

Некоторые промышленные газовые смеси аммиачного производства содержат в своем составе как водород (60+70 % об.), так и оксид углерода (0,3+0,4 % об.). Установлено, что в смеси СО+Н<sub>2</sub> катализатор восстанавливается быстрее, чем в СО или Н<sub>2</sub>. По-видимому, при совместном присутствии СО и Н<sub>2</sub> имеет место активация процесса восстановления катализатора одним из компонентов. Замечено, что повышение парциального давления СО несущественно увеличивает скорость (хотя при восстановлении СО этот эффект очень заметен) и не влияет на глубину протекания реакции. Этот эффект имеет практическое значение, так как содержание СО в промышленных газовых смесях может колебаться, а количество Н<sub>2</sub> практически постоянно и значительно выше, чем СО.

Таким образом, совместное присутствие обоих восстановителей позволяет интенсифицировать процесс восстановления катализатора или снизить температуру восстановления.

Часто на практике приходится использовать для восстановления смеси, содержащие кроме водорода и оксида углерода водяные пары и диоксид углерода. Наличие последних может существенно

сказаться на температурном режиме восстановления, так как  $\text{CO}_2$  и водяные пары, являясь продуктами реакции, могут адсорбироваться на поверхности катализатора и тормозить его восстановление.

В присутствии водяных паров и  $\text{CO}_2$  процесс восстановления протекает с большим периодом индукции и только при температуре выше  $120^\circ\text{C}$ . Торможение диоксидом углерода более существенно на начальной стадии (период индукции), но максимальная скорость уменьшается незначительно. При восстановлении  $\text{CO}$  в присутствии  $\text{CO}_2$  снижается как начальная, так и очень заметно максимальная скорость реакции.

Существует принципиальная возможность восстановления промышленных катализаторов НТК-4 и НТК-8 водородом и оксидом углерода при низких температурах с умеренной скоростью. Имеется возможность восстановления катализаторов газовыми смесями с высоким содержанием восстановителей (например, газовая смесь после моноэтаноламиновой очистки с содержанием 75 % об.  $\text{H}_2$  и 1,5-2,0 % об.  $\text{CO}$ ) без термической дезактивации катализаторов.

При остановках катализаторы НТК пассивируют до снятия пирофорности. Довосстановление запассивированного катализатора протекает быстрее и характеризуется очень малым периодом индукции. Степень восстановления возрастает с повышением температуры и парциального давления водорода. Рост парциального давления водяных паров приводит к уменьшению степени восстановления.

Кинетические параметры восстановления запассивированных катализаторов НТК-4 и оксида меди близки. Это говорит о том, что восстановление запассивированных катализаторов определяется в основном взаимодействием оксида меди с водородом.

Из полученных результатов по сопоставлению времени восстановления свежего и запассивированного катализаторов можно рекомендовать следующий режим подготовки катализатора: проведение предварительного восстановления и пассивации вне контактного аппарата; довосстановление катализатора после загрузки его в реактор. Это позволит значительно сократить пусковой период всего производства аммиака.

## Отравление низкотемпературного катализатора конверсии оксида углерода.

В настоящее время, как показывает анализ литературных данных, нет единого мнения о состоянии активного компонента медьсодержащего низкотемпературного катализатора. Одни считают [10-13], что за каталитическую активность системы ответственна мелкодисперсная фаза металлической меди, другие – меднохромовая шпинель [14-16]. Исследования, проведенные Л.А.Сухоручкиной, А.А.Василевич и др., дают косвенные подтверждения, что активность медьхромалюминиевой системы связана с наличием мелкодисперсной фазы металлической меди, которая, по-видимому, является источником активного компонента.

При исследовании влияния на каталитические свойства низкотемпературного катализатора конверсии оксида углерода ионов хлора, сульфата калия и натрия Л.А.Сухоручкиной, А.А.Василевич и др. было установлено, что ионы кислотного характера, реагируя с основной углекислой медью, образуют хлориды одно- и двухвалентной меди и сульфат меди; а ионы калия и натрия, взаимодействуя с хромовым ангидридом и карбоксильной группой – хроматы и карбонаты щелочных металлов [17].

Проведенными анализами меднохромовая шпинель не обнаружена. В процессе исследования действий примесей каталитических ядов из сырья на активность НТК было изучено влияние температуры прокаливания на фазовый состав медьхромалюминиевой системы. Для этого одна часть катализаторной массы была прокалена при температуре 380+400 °С, другая - при 450 °С. В первой части катализаторной массы меднохромовой шпинели обнаружено не было, т.к. формирование последней происходит при температуре выше 400 °С [19-20]. Однако, каталитическая активность этой массы оказалась на уровне второй партии катализаторной массы, прокаленной при 450 °С, в состав которой входила шпинель.

В обоих случаях и при отравлении контакта ядами, и при изменении условий формирования каталитической системы были получены данные, косвенно подтверждающие, что активность катализатора связана с наличием мелкодисперсной фазы металлической меди, которая вероятно, и является ответственной за каталитическую активность низкотемпературного медьсодержащего контакта конверсии оксида углерода. Падение активности при сравнительно небольшом увеличении концентрации яда может быть объяснено неодно-

родностью поверхности катализатора, лишь незначительную долю которой составляет каталитически активная составляющая [18].

Согласно механизму дезактивации медьсодержащих низкотемпературных контактов указанными веществами из конвертированной парогазовой смеси, описанному в работах [11,13], снижение активности катализатора связано с повышенной скоростью его спекания в присутствии хлора вследствие появляющейся возможности переноса меди между кристаллами за счет образования, так называемых, летучих легкоплавких хлористых меди [11] или цинка [13]. При отравлении катализатора серой (сульфидной) и ионами щелочных металлов из газовой фазы предполагается их адсорбция и связанное с этим уменьшение поверхности контактирования.

Термодинамические расчеты показали возможность не только образования, но и разложения хлоридов и сульфатов меди в восстановительной и рабочей средах с выделением свободных кислот, которые могут вновь реагировать с медью. По-видимому, этой летучестью объясняется ускорение процесса рекристаллизации меди в присутствии хлоридов и сульфатов.

Металлическая медь, полученная при восстановлении оксидов меди и находящаяся по ходу газа под слоями хлорида или сульфата меди, оказывается неактивной, дисперсность ее уменьшается.

Хлор и сульфат ионы, вследствие образования и разложения нестабильных в рабочей среде соединений, диффундируют по слоям катализатора и поэтому даже в небольших концентрациях могут в значительной степени и в короткий срок дезактивировать контакты. Методы рентгенофотозлектронной спектроскопии подтверждают нестабильность образуемых хлор и сульфат ионами соединений с медью.

Хлорид меди значительно менее стабильное соединение по сравнению с сульфатом, поэтому хлор ионы подвижнее и являются более сильным ядом. Чередующиеся переходы меди в различные валентные состояния, диффузия ее мелкодисперсной фазы на поверхности контакта, обусловлены образованием тонкой жидкостной пленки вследствие легкоплавкости хлоридов и сульфата меди [11], ускоряют процесс рекристаллизации металлической меди.

Механизм отравления хлор и сульфат ионами низкотемпературных контактов из конвертированной парогазовой смеси и из сырьевых материалов одинаков, но опаснее последнее, поскольку в этом случае снижаются потенциальные возможности катализатора: более низкая первоначальная активность приводит к необходимости по-



вышения температуры процесса для достижения заданной степени конверсии, вследствие этого ускоряется процесс термического спекания активного компонента и сокращается срок службы контакта, дезактивация проходит сразу во всем объеме катализатора, а не послойно.

Механизм отравления ионами щелочных металлов отличен уже тем, что они связывают хромовый ангидрид и уголекислотную группу, а не медь. Карбонаты щелочных металлов - устойчивые соединения и в рабочей среде не разлагаются. Хроматы щелочных металлов в реакционной среде могут переходить в карбонаты и щелочи, выделяя при этом оксид хрома в свободном виде.

Образующиеся в результате разложения хроматов оксиды и гидрооксиды щелочных металлов диффундируют к поверхности таблеток катализатора (появление на торцах белого налета), что характерно для железных катализаторов синтеза аммиака, забивают поры, тем самым уменьшая поверхность контактирования. То же самое наблюдается и при дезактивации контакта примесями щелочных металлов из конвертируемой парогазовой смеси, только в этом случае в таблетке меняется направление диффузии щелочных соединений. Отсутствие или уменьшение качества меднохромовой шпинели - стабилизирующей основы низкотемпературных катализаторов - приводит к ускорению процесса рекристаллизации металлической меди и механическому разрушению таблеток катализатора в условиях эксплуатации.

Таким образом, каталитическая активность медьхром-алюминиевой системы связана с наличием мелкодисперсной металлической меди.

### **Отравление НТК соединениями серы.**

Выяснилось, что отравляющее действие сернистого ангидрида значительнее, чем сероводорода, особенно в смеси с водородом.

Отравление сероводородом протекает в меньшей степени по сравнению с отравлением ионами  $\text{SO}_4$  по-видимому потому, что сульфатная сера сразу взаимодействует с каталитически активным компонентом - медью, а сульфат ионы остаются неподвижными.

Очевидно, механизм отравления серой - адсорбция серы на медной поверхности и взаимодействии ее с оксидом цинка с образованием сульфида цинка. Дисперсность меди и цинка при этом увеличивается.



При отравлении НТК СО сероводородом, по-видимому, сначала вступает в реакцию с серой оксид цинка, образуя подвижный сульфид цинка. Если в реакторе работает контакт с хорошо развитой пористой структурой (например, НТК-8) который, вероятно, обеспечивает лучший подход отравляющего вещества к активным кристаллам меди, то такой катализатор дезактивируется быстрее (чем НТК-4, например). В катализаторе типа НТК-4 быстро расходуется ZnO и во взаимодействие с серой вступает медь.

Для дезактивации катализаторов достаточно отравление незначительной части поверхностно активных атомов меди, так как эффективная толщина работающего слоя мала.

При отсутствии отравляющих веществ и диффузионных ограничений активность катализатора прямо пропорциональна площади поверхности меди и возрастает по мере увеличения содержания меди. Оксид цинка, содержащийся в катализаторе, выполняет роль носителя, он выступает в качестве поглотителя серы, что предотвращает первоначальное отравление меди и одновременно блокирует ее.

### **Образование аммиака в процессах конверсии природного газа и оксида углерода.**

При производстве аммиака по энерготехнологической схеме на стадиях конверсии природного газа и оксида углерода образуется аммиак, который обнаруживают в газовом конденсате в количестве примерно 1000 мг/дм<sup>3</sup> [22]. Распространено мнение, что образование аммиака происходит на первой ступени конверсии оксида углерода на железохромовом катализаторе.

Э.Л.Фуреном, М.С.Фингеровой, И.Н.Савинкиной были выполнены эксперименты по изучению образования аммиака в этом процессе. Исследования проводили при атмосферном давлении и под давлением до 3 МПа. Опыты под атмосферным давлением осуществляли в установке из стекла при температуре 350+450 °С на железохромовом катализаторе. При использовании газа состава: 27% СО, 60 % водорода, 3 % азота, 4 % СО<sub>2</sub>, 6 % СН<sub>4</sub> и соотношении пар:газ, равном 1:1, было установлено, что аммиак не образуется.

Дальнейшие исследования проводили в установке из нержавеющей стали под атмосферным давлением и давлением 0,7+3,0 МПа при температуре 400+450 °С на железохромовом катализаторе. Во всех опытах был обнаружен аммиак в небольших количествах. При

атмосферном давлении аммиак находился как в конвертированном газе, так и в конденсате. Содержание аммиака в газе колебалось в пределах  $5 \pm 15 \text{ мг/м}^3$ , в конденсате –  $5 \pm 15 \text{ мг/дм}^3$ . При повышении давления до 0,7 МПа весь аммиак растворялся в конденсате, а в газовой фазе отсутствовал.

Так как при атмосферном давлении в установке из металла был зафиксирован аммиак, а при проведении процесса конверсии в стеклянной установке он обнаружен не был, предположили, что образование аммиака происходит не на катализаторе, а на стенках реактора. Это подтверждается еще и тем, что при пропускании парогазовой смеси через металлический реактор без катализатора аммиак образуется в таком же количестве, что и в экспериментах с катализатором.

В производстве аммиака содержание азота в газе, поступающем на конверсию оксида углерода, составляет примерно 20 %. Проведение процесса конверсии оксида углерода на газе, содержащем 20 % CO, 60 %  $\text{H}_2$  и 20 %  $\text{N}_2$  при повышенном давлении, показало, что количество аммиака в конденсате достигает  $50 \text{ мг/дм}^3$ .

Таким образом, аммиак в процессе конверсии оксида углерода образуется на металлических поверхностях оборудования.

Количество аммиака в конденсате в случае конверсии природного газа и оксида углерода значительно повышается по сравнению с его содержанием в процессе конверсии только оксида углерода. Вероятно, основная часть аммиака образуется на стадии конверсии природного газа.

Для выяснения вопроса о том, на какой технологической стадии происходит образование аммиака, провели обследование отделения конверсии природного газа и оксида углерода агрегата АМ-1360 [23]. С этой целью были отобраны пробы газового конденсата после трубчатой печи, котла-утилизатора второй ступени конверсии  $\text{CH}_4$ , конверторов CO первой и второй ступеней. Кроме содержания аммиака в конденсате определяли содержание  $\text{HCO}_3^-$ , химическое потребление кислорода на окисление органических примесей (ХПК), окисляемость, величину pH и щелочность.

Результаты анализа проб газового конденсата, отобранных одновременно из различных точек, представлены в таблице 4.3.

Как следует из приведенных данных, после первичного риформинга значения содержания аммиака,  $\text{HCO}_3^-$  и органических соединений, а также щелочности невелики. В конденсате после котлов-утилизаторов содержится значительное количество аммиака, что приводит к увеличению показателя pH, щелочности и содержания  $\text{HCO}_3^-$ .

Таблица 4.3 Анализ газового конденсата производства аммиака.

Место отбора проб	рН	Щелочность, мг-экв/дм <sup>3</sup>	Содержание, мг/дм <sup>3</sup>		ХПК, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	Окисляемость, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>
			НСО <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>		
После первичного риформинга	6,17/6,40	1,5/2,0	91,5/122,0	28,5/12,5	8,6/2,4	2,0/4,0
После котлов-утилизаторов	7,73/7,82	53,2/52,2	3250/3184	1250/875	8,6/14,2	1,8/1,6
После конверсии СО первой ступени	7,75/7,95	55,2/53,5	3350/3650	1325/950	9,0/15,0	1,8/1,6
" - второй ступени	7,75/8,10	57,2/61,2	3490/3733	1375/975	894/886	17,8/17,8

Количество аммиака после конверсии оксида углерода немного возрастает.

Обращает на себя внимание увеличение ХПК и окисляемости после конверсии СО второй ступени. Это связано с образованием метанола на низкотемпературном медьсодержащем катализаторе конверсии СО.

Низкое содержание аммиака после трубчатой печи обусловлено тем, что в сухом газе присутствует менее 1 % азота.

На вторичный риформинг подают воздух, и содержание азота в сухом газе составляет примерно 20 %, что значительно интенсифицирует процесс образования аммиака. Ввиду отсутствия пробоотборной точки между шахтным конвертором и котлами-утилизаторами газовый конденсат непосредственно после вторичного риформинга отобрать не удалось. Поэтому определить, где происходит образование аммиака - на никелевом катализаторе во вторичном риформинге или на поверхности труб котлов-утилизаторов - не представилось возможным.

Таким образом, Э.Л.Фуреном, М.С.Фингеровой, И.Н.Савинкиной было установлено, что образование аммиака происходит в основном на стадии паро-воздушной конверсии метана и утилизации тепла конвертированного газа.

## 4.1. Совершенствование технологии конверсии СО.

Совершенствование технологии конверсии оксида углерода, являющейся одной из важных стадий при эксплуатации крупнотанкового агрегата синтеза аммиака, невозможно без применения новых усовершенствованных катализаторов. Применение таких катализаторов позволяет без дополнительных затрат и проведения специальных мероприятий увеличить нагрузку на каталитические аппараты до 120 %. Решая вопросы применения новых усовершенствованных катализаторов, необходимо иметь ввиду следующие общие положения.

Каталитические реакции метанирования, паровой конверсии оксида углерода и синтеза аммиака идут с выделением тепла, и для их термодинамической оптимизации нужно снижать температуру процесса. Однако, с понижением температуры уменьшается скорость реакции и для кинетической оптимизации следует применять катализаторы с повышенной активностью.

Поскольку для этих процессов применяются оксидные катализаторы, то при приготовлении контактов их, прежде всего, нужно восстановить до активного состояния соответствующих металлов, при которых они будут обладать наибольшим избытком свободной энергии (большой поверхностью, высокой концентрацией дефектов кристаллической структуры и т.д.). И чем больше избыток свободной энергии катализатора, тем ближе будет к состоянию равновесия соответствующая реакционная система. Далее необходимо повысить степень тонкой очистки реакционной смеси, чтобы исключить непроизводительные затраты избытка свободной энергии активных центров на побочные процессы и реконструкцию катализаторов, т.е. на их разупрочнение (старение) при длительной эксплуатации в жестких условиях катализа. Исходя из требования многолетней эксплуатации промышленных реакторов без перегрузки при сохранении их производительности, приготовлены не только активные, но и устойчивые (прочные) катализаторы (например, катализаторы фирмы "Haldor Topsoe" и др.). В условиях эксплуатации агрегатов большой единичной мощности разработаны низкотемпературные катализаторы с учетом гидродинамики больших газовых потоков.

Катализатор может превращать потенциальную форму свободной энергии в кинетическую и, таким образом, служить переносчи-

ком свободной энергии, выделяющейся при получении одного продукта (с убыванием свободной энергии), к другому, образующемуся с её увеличением. Возможность осуществления реакции обеспечивается убылью свободной энергии суммарного процесса. Руководствуясь этим, можно сделать следующие выводы.

В реакции паровой конверсии оксида углерода убыль свободной энергии при образовании диоксида углерода частично расходуется на увеличение свободной энергии образования водорода. В реакции гидрирования оксида углерода (метанирование) убыль свободной энергии от образования воды частично падает на образование метана. А в реакции синтеза аммиака при стадийной кинетике процесса происходит потребление части свободной энергии на образование промежуточных, более энергоёмких продуктов -  $N_2H_2$  и  $N_2H_4$ .

Все стадии в аммиачных агрегатах взаимосвязаны, использовать повышения качества отдельных катализаторов в уже работающей установке является непростой и не всегда поддающейся решению задачей. Исключением является катализатор низкотемпературной конверсии оксида углерода. Каталитическая конверсия оксида углерода как на первой стадии (на железохромовом катализаторе), так и на второй (на медноцинковом катализаторе) протекает в две стадии:



где  $[ ]$  - активный центр катализатора.

Окисление активного центра катализатора возможно только при избытке его свободной энергии и передаче ее образующемуся водороду, что определяется его химической природой и зависит от способа приготовления катализатора, температуры процесса и степени тонкой очистки реакционной смеси. Чем ниже температура процесса, тем более высокие требования предъявляются к величине активности катализатора и степени тонкой очистки реакционной смеси.

В.И.Атрощенко и А.Я.Лобайко было установлено [1], что на железохромовом катализаторе в интервале давлений 1,0÷4,0 МПа и температур 380÷500 °С реакция конверсии оксида углерода водяным паром тормозится уголекислотой. Водород и водяные пары не

оказывают существенного влияния на скорость процесса, и по этим компонентам реакция имеет нулевой порядок. Кинетика описывается уравнением, предложенным Атрошенко и Жидковым [2]:

$$-\frac{dP_{CO}}{d\tau} = K \cdot P_{CO} \cdot P_{CO_2}^{-\alpha} \cdot M(\alpha). \quad (4.35)$$

В настоящее время одним из основных вопросов дальнейшего совершенствования процесса конверсии оксида углерода является изыскание более активных катализаторов, способных работать при низких температурах под давлением, что приведет к повышению степени окисления оксида углерода, а следовательно, к увеличению выхода основного продукта.

В связи с этим В.И.Атрошенко с сотрудниками была изучена кинетика данной реакции на низкотемпературном катализаторе в установке проточного типа под давлением 3,0 МПа при температуре 200÷270 °С, соотношении пар:газ равном 1:1.

В результате опытов было установлено, что с увеличением концентрации диоксида углерода в исходном газе от 19 до 47,5 % об. степень превращения оксида углерода уменьшается при постоянном времени контактирования для всех исследуемых температур. Следовательно, как и в случае железохромового катализатора, уголекислота тормозит скорость прямой реакции и на низкотемпературном катализаторе, а тормозящее ее действие уменьшается не с повышением температуры, как это наблюдалось на Fe-Cr-катализаторе, а с понижением.

Было также установлено, что водород и водяные пары проявляют такое же действие на процесс получения конверсии, как и на железохромовом катализаторе, поскольку при различных концентрациях в исходном газе вышеупомянутых компонентов скорость реакции при постоянном времени контактирования не изменяется, и по этим компонентам реакция имеет нулевой порядок.

Константа реакции, рассчитанная по уравнению 4.35, сохраняет удовлетворительное постоянство. Следовательно, уравнение 4.35 хорошо описывает кинетику реакции и на низкотемпературном катализаторе.

В существующих до настоящего времени двухступенчатых схемах конверсии оксида углерода водяным паром как под атмосферным давлением, так и под повышенным давлением в конвертированном газе остается большое количество непрореагировавшего оксида углерода (около 4 % об.), очистка от которого обходится очень до-

рого.

Поскольку данная реакция тормозится углекислотой, представляет большой интерес проведение процесса с промежуточным отводом углекислоты между первой и второй ступенями конверсии оксида углерода. В соответствии с этим изменяется технологическая схема. После первой ступени конвертора СО (I) частично конвертированный газ направляется в теплообменник 2 для охлаждения до 30+50 °С. Охлажденный газ поступает в абсорбер 3, заполненный лепестковой насадкой или кольцами Рашига для увеличения активной поверхности. Сверху подается химически очищенная вода под давлением. Происходит отмывка газа от  $\text{CO}_2$ . Затем газ направляется в теплообменник 2 для подогрева и поступает на вторую ступень конверсии СО (II). В реакторе первой ступени конвертора СО применяется среднетемпературный катализатор - железохромовый, а во второй - низкотемпературный. Автотермичность процесса в связи с малым содержанием углерода после первой ступени поддерживается за счет подогрева газа до температуры конверсии в теплообменнике 2. Такая схема производства синтез-газа очень эффективна и позволяет снизить содержание оксида углерода в конвертированном газе практически до нуля и исключить дальнейшую очистку от оксида углерода. В конвертор второй степени вводят пар до требуемого соотношения. Такая схема авторами была проверена в лабораторных условиях.

Опыт эксплуатации, как в СНГ, так и в западных странах показывает, что в процессе эксплуатации низкотемпературные катализаторы постепенно снижают свою активность вследствие отравления каталитическими ядами, главным образом, соединениями серы и хлора, и термического спекания. Остаточное содержание СО после катализатора постепенно повышается с 0,2 % об. до 0,5 % об., а иногда и более, причем заметное снижение активности начинается уже через год от начала его эксплуатации. Расчеты показывают, что увеличение или снижение концентрации СО на 0,1 % эквивалентно 1+1,5 % производительности аммиачной установки. Это означает, что если повысить активность катализатора и работать при более низкой температуре или увеличить его устойчивость, а в результате повысить степень конверсии, то экономичность процесса возрастает за счет трех составляющих: увеличится количество водорода - целевого продукта на стадии конверсии, сократятся расход водорода на стадии метанирования и его потери с продувочными газами цикла аммиака. Таким образом, применение современных усовершенствов-



ванных низкотемпературных катализаторов дает реальные результаты в любой действующей установке. Например, катализатор НТК фирмы “Haldor Topsoe” позволяет длительный срок работать с остаточным содержанием  $\text{CO}$   $0,1 \pm 0,2\%$  об.

На стадиях конверсии оксида углерода снижение соотношения пар:газ приводит к необходимости понижения температуры на стадии низкотемпературной конверсии, чтобы обеспечить требуемую величину остаточного содержания  $\text{CO}$  (по условиям термодинамического равновесия). На стадии среднетемпературной конверсии снижение температуры является нецелесообразным с точки зрения использования тепла. Можно также предположить, что при снижении соотношения пар:газ появится возможность протекания реакции Будуара, т.е. зауглераживания катализатора. Однако, расчеты показывают, что в указанных условиях реакция термодинамически невозможна.

При работе на пониженном соотношении пар:газ необходимо использовать более активные катализаторы для сохранения неизменными всех параметров процесса.

### **Новые разработки в области конверсии монооксида углерода.**

Производство аммиака отличается большой энергоемкостью, прежде всего в виде потребления природного газа. Особенно энергоемки установки аммиака, построенные по проектам разработанным в 70 годах. Большинство действующих установок СНГ построены именно по этим проектам. Причинами большой энергоемкости являются примененные энергетические решения, а также узел низкотемпературной конверсии монооксида углерода и узел очистки газа от диоксида углерода (очистки «Карсол», «Бенфилд»).

Возрастающие энергетические затраты на производство аммиака вызывают потребность проведения модернизации установки по производству аммиака.

Фирма «INS» (г. Пулава, Польша) предлагает один из вариантов модернизации узла низкотемпературной конверсии монооксида углерода в комплексе с модернизацией узла очистки системы «Бенфилд» (рис.4.2).

Предложенным технологическим решением предусмотрено:

- установка предварительного реактора НТК  $\text{CO}$  (X-1);
- установка парового котла с давлением пара 5 бар (X-2) для предварительного охлаждения газа;



- установка парового котла с давлением пара 5 бар (X-3);
- установка подогревателя конденсата раствора «Бенфилд», выделенного после предварительного охлаждения (X-5) и установка дегазатора конденсата «Бенфилд» (X-4);
- установка экспансионного танка для поташного раствора частично регенерированного (X-6);
- установка парового инжектора (X-7).

### Узел низкотемпературной конверсии СО.

Конвертированный газ выходит из реактора поз.104-DA, охлаждается в теплообменниках поз.103-С и поз.104-С и направляется в новый небольшой реактор низкотемпературной конверсии СО Х-1. В реакторе Х-1 происходит конверсия основной части СО, а также адсорбция на катализаторе ядов, которые всегда содержатся в конвертированном газе. Сведений о катализаторе фирма «INS» не предоставляет, и авторы дальше приведут свои собственные опытные данные в этом вопросе. Длительность работы катализатора в реакторе Х-1 около одного года. Замена катализатора в реакторе Х-1 производится без остановки агрегата аммиака, так как этот реактор отключается.

На действующих установках температура газа на выходе из конвертора низкотемпературной конверсии СО находится в пределах  $220 \pm 240$  °С, и остаточное содержание СО около  $0,3 \pm 0,5$  % об. Благодаря снижению температуры газа после котла Х-2 до  $190 \pm 200$  °С, а также благоприятным условиям эксплуатации катализатора, концентрация СО после реактора поз.104-DB в течение всего срока эксплуатации будет составлять около 0,2 % об. Длительность работы катализатора возрастает до 6 лет, а содержание СО в конвертированном газе будет близко к равновесному.

### Узел очистки от СО<sub>2</sub>.

Модернизация узла «Бенфилд» заключается в использовании для регенерации раствора тепла частично регенерированного раствора при использовании парового инжектора. Это техническое решение представляет возможность снижения на 30 % потребления тепла на регенерацию раствора.

Конвертированный газ после НТК СО охлаждается в котле Х-3, в котором также генерируется пар давлением 5 бар. Установка

котла вызвана необходимостью выработки пара для работы инжектора. Впрыск технологического конденсата в конвертированный газ перед кипятильником поз.105-С не будет производиться. Насосы поз. 121-Ж/А при этом будут работать в качестве питательных насосов котлов Х 1-3.

Конвертированный газ после кипятильника поз.105-С проходит через теплообменник поз.106-С и поступает в абсорбер поз.101-Е. Остаточное содержание  $\text{CO}_2$  в газе после очистки составляет около 0,1 % об.

Раствор из верхнего куба регенератора поз.102-Е с давлением около 0,5 бар и температурой 115 °С направляется не так как в проекте на насосы поз.107-Ж/А, а через регулирующий клапан в экспансионный танк Х-6. В танке Х-6 вследствие понижения давления до 0,2 бара выделяется около 14000 кг/ч  $\text{CO}_2$  и одновременно происходит снижение температуры до 109 °С. Внутренняя конструкция (НОУ-ХАУ INS) экспансионного танка дает возможность выделения из поташного раствора равновесного количества водяного пара, при минимальном выделении  $\text{CO}_2$ . Для обеспечения нормальной работы действующих насосов танк помещается на соответствующую высоту. (Понижение давления компенсируется понижением температуры.)

Сжатие паров до давления регенерации производится паровым инжектором с переменным сечением сопла. Для работы инжектора используется пар давлением 5 бар, генерируемый в новом котле Х-3.

Для питания котла Х-3 используется, избыточный в новых условиях, конденсат из узла «Бенфилд», после подогрева его до температуры 110 °С в теплообменнике Х-5.

Источником тепла служит пар из отпарной колонны технологического конденсата поз.103-Е. Для удаления  $\text{CO}_2$  из конденсата, питающего котел Х-3, устанавливается дегазационная колонка Х-4.

Пар давлением 5 бар, генерируемый в котле Х-2, и избыток пара из котла Х-3 используется в кипятильнике отпарной колонны поз.103-Е. Паровой конденсат из этого кипятильника насосами поз.121-Ж/А направляется на питание котлов Х-2 и частично Х-3. Продувочная вода из котлов поступает в цикл поташного раствора.

**Промышленные испытания поглотителя каталитических ядов марки НТК-10-ФХМ в качестве защитного слоя катализатора НТК в реакторе поз.104-ВВ.**

В агрегатах крупнотоннажного производства аммиака низкотемпературная конверсия оксида углерода осуществляется на

цинкхроммедном катализаторе НТК-4К. Согласно проекту срок службы катализатора НТК должен составлять 2 года. Практика эксплуатации катализатора НТК показала, что катализатор теряет свою активность спустя 1+1,5 года его работы с момента загрузки. Снижение активности катализатора происходит из-за рекристаллизации кристаллов цинка и меди, входящих в состав катализатора, а также вследствие отравления катализатора примесями, содержащимися в конвертированном газе, в частности серы, а также хлором, мышьяком, фосфором, поступающими на конверсию с паром.

Все сказанное выше относится к катализаторам, разработанным ГИАП (г.Москва) и выпускаемые Дорогобужским заводом и Новомосковским (Тульская область).

Катализаторы, поставляемые фирмой «Haldor Topsoe», ICI и другими западными фирмами работают по 5+6 лет без заметных нарушений по содержанию СО в газе.

Кроме того, в воздухе, поступающем на вторичную конверсию метана, содержится хлор и до 1,5+3 мг/м<sup>3</sup> серы общей. По данным ГИАП допустимое содержание сернистых соединений в конвертированном газе, поступающем на катализатор НТК, не должно превышать 0,1+0,2 мг/м<sup>3</sup>. Практически не только за счет попадания сернистых соединений с воздухом, поступающим во вторичный риформинг, содержание серы в конвертированном газе на входе в реактор поз.104-DB может достигать 0,3 мг/м<sup>3</sup>.

Повышение содержания сернистых соединений в газе и присутствие в нем других каталитических ядов приводит к преждевременной потере активности острдефицитного катализатора НТК и необходимости замены его свежим.

С целью защиты катализатора НТК от каталитических ядов, продления срока его службы было рекомендовано в реактор поз.104-DB загрузить катализатор марки НТК-10-ФХМ в качестве защитного лобового слоя.

В одном из цехов, в связи с этим, в период капремонта реактор поз.104-DB был перегружен свежим катализатором НТК-4 и на верхний слой катализатора НТК в реактор загрузили 10 тонн поглотителя каталитических ядов марки НТК-10-ФХМ, представляющего собой таблетки цилиндрической формы темно-серого цвета состава, %: ZnO – 75+80; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7+10; CuO – 4+6; Na<sub>2</sub>O – 3+5 и MgO – 4+6. Поглотитель каталитических ядов восстановили азотоводородной смесью аналогично катализатору НТК-4 в реакторе НТК и включили в работу.

Анализ работы реактора НТК показал, что в течение семи месяцев при нагрузке по технологическому газу на агрегат 42 тыс.м<sup>3</sup>/ч, соотношении пар:газ на входе в первичный риформинг 3,6+3,7:1, соблюдении НТР и содержании 1,9+3,7 % СО в газе на входе в НТК остаточное содержание оксида углерода в конвертированном газе на выходе из реактора поз.104-DB колебалось в пределах 0,2+0,35 % при регламентной норме не более 0,7 %.

Таким образом, катализатор НТК-10-ФХМ возможно использовать в качестве поглотителя ядов.

### **Усовершенствованная конструкция конверторов СО.**

Фирма «Ammonia Casale» на базе своего успешного опыта промышленной реализации проектов реконструкции высокоэффективных реакторов производства аммиака, в течение последнего времени полностью пересмотрела конструкцию реактора конверсии СО с заменой ее на новую, с достижением, в рамках промышленного применения, значительного улучшения эксплуатационных характеристик. Такая новая технология также вполне применима к задаче реконструкции существующих конверторов.

#### **Аксиально-радиальная концепция фирмы « Ammonia Casale» - основные характеристики и преимущества.**

1. Аксиально-радиальная троектория газового потока, проходящего через катализатор, достигается посредством установки новой насадки в существующем корпусе, работающем под давлением (насадка Casale).
2. Возможность использования мелкозернистого, более активного катализатора.

Используя вышеуказанные черты, возможно реализовать следующие преимущества:

##### **а) Снижение перепада давления.**

Снижение перепада давления является следствием значительно более низких скоростей газа через слои катализатора, что типично для аксиально-радиального хода газа. Это также позволяет достичь энергосбережения по компрессорам свежего газа вследствие повышения соответствующего давления всаса. Например, для стандартной установки по проекту Kellogg со стадиями высоко- и низкотемпературной конверсии СО аксиально-радиального типа, показа-

тель энергосбережения составляет около 80 000 ккал/нт  $\text{NH}_3$ . На некоторых установках выход конечного продукта ограничивается мощностью компрессора технологического воздуха. В случае применения насадки Casale в конверторах ВТК и НТК за счет снижения перепада давления в отделении конверсии произойдет улучшение условий работы воздушного компрессора и, как следствие, увеличение выработки конечного продукта.

б) Увеличение срока службы катализатора высокотемпературной конверсии.

Хорошо известным фактом является то обстоятельство, что рост перепада давления в промышленных реакторах ВТК в ходе службы катализатора происходит из-за капель воды, катализаторной пыли, уносимой входящим газом. Это приводит к образованию спекшегося слоя сверху катализаторного слоя.

Когда перепад давления превышает максимально допустимое значение, весь катализатор должен быть перегружен.

Совершенно очевидно, что более низкий исходный показатель перепада давления, достигаемый с применением аксиально-радиальной насадки, увеличивает срок службы катализатора.

в) Улучшенные технологические характеристики.

Низкий перепад давления, присущий насадке аксиально-радиального типа, позволяет использовать мелкозернистый катализатор. Хорошо известный факт, что в любой реакции, ограниченной скоростью диффузии в порах, степень активности катализатора обратно пропорциональна размерам гранул (таблеток), т.к. при этом используется только внешняя поверхность гранулы.

Таким образом, более высокая активность катализатора позволяет уменьшать объем загрузки катализатора, требующегося для проведения той же конверсии  $\text{CO}$ , либо в качестве альтернативы, увеличить срок службы загруженной партии катализатора.

### Описание насадки Casale.

Типичный реактор конверсии либо НТК, либо ВТК с насадкой аксиально-радиального типа представлен на рис.4.3, 4.4.

Насадка Casale состоит из:

а) Двух цилиндрических стенок, одна из которых устанавливается рядом со стенкой сосуда, работающего под давлением, а другая - в центральной части реактора. Каждая стенка состоит из двух элементов:

- специальной профилированной и перфорированной пластины;
- проволоочной сетки.

Перфорация рассчитана таким образом, чтобы обеспечить оптимальное распределение газа в толще катализатора, а при помощи профилирования поддерживается проволоочная сетка и создается пространство между перфорированной пластиной и проволоочной сеткой. Такой кольцевой зазор между перфорированной стенкой и сеткой способствует равномерному распределению газа. Пустые пространства снаружи цилиндрических перфорированных стенок используются для того, чтобы, соответственно, распределить входящий газ и собрать прореагировавший перед тем, как направить его к выходному штуцеру.

б) Верхняя решетка для удерживания катализатора.

в) Два пучка термопар для контроля температуры, соответственно, на входе и выходе из полки катализатора.

### Промышленный опыт.

Фирма «Ammonia Casale» реконструировала два агрегата конверсии СО, соответственно, в 1995 и 1996 гг, каждый состоящий из одного реактора высокотемпературной конверсии и одного реактора низкотемпературной конверсии, на двух установках по производству аммиака в Китае.

Ниже суммарно представлены эксплуатационные показатели, достигнутые в ходе гарантийных испытаний одного из двух агрегатов.

	Перепад давления (бар)		
	Высокотемпературная конверсия	Низкотемпературная конверсия	Общий перепад давления
До реконструкции	0,55	0,55	1,10
После реконструкции	0,25	0,22	0,47
Показатель снижения	0,30	0,33	0,63

По результатам гарантийных испытаний остаточное содержание СО в газе после реактора низкотемпературной конверсии составляло 0,11 %, тогда как до реконструкции этот показатель равнялся 0,25 %, т.е. было достигнуто снижение остаточного содержания СО в газе на 0,14 %.

## Реконструкция узла НТК СО с учетом очистки «Карсол».

Ранее мы рассмотрели реконструкцию НТК СО по проекту фирмы «INS», г.Пулава, Польша, применительно к условиям очистки конвертированного газа «Бенфилд».

Фирма «INS» предлагает с учетом очистки «Карсол» установку добавочного реактора низкотемпературной конверсии СО, так называемого предНТК, с использованием тепла его реакции. Схема (рис.4.5) позволяет разгрузить по пару кипяtilьники реактора поз.111-СА/СВ и за счет разгрузки реактора поз. 104-ДВ по СО в конвертированном газе продлить срок службы катализатора.

### Описание технологической схемы.

Конвертированный газ из теплообменника поз.104-С с температурой 220+225 °С и давлением 3 МПа поступает в предварительный реактор НТК СО поз.104-ДУ. Катализатор в поз.104-ДУ служит также как и поглотитель каталитических ядов для катализатора в поз.104-ДВ. По балансу INS содержание СО в поступающем газе составляет 2,4 %. Конвертированный газ с температурой 240 °С и содержанием СО 0,45 % поступает в теплообменник-рекуператор поз.104-ЕУ, где подогревается флегма  $\text{CO}_2$ , подаваемая насосами поз.108-УJA/В в сепаратор поз.104-ЕУ.

Из сепаратора флегма  $\text{CO}_2$  (слабый по концентрации раствор «Карсол») поступает в трубное пространство теплообменника поз.104-СУ, подогревается в нем и возвращается в сепаратор поз.104-ЕУ. Паровая фаза флегмы возвращается в регенераторы поз.102-ЕА/ЕВ. Жидкая фаза с температурой 162 °С также возвращается в регенераторы по линии нагнетания насосов поз.108-JJA. Таким образом, в регенераторы вносится тепло и появляется возможность снизить нагрузку по пару на кипяtilьники поз.111-СА/СВ.

Отдавший часть своего тепла газ с температурой 200 °С поступает на основной реактор НТК поз.104-ДВ, где происходит окончательная конверсия СО. Содержание СО в конвертированном газе (по проекту INS) составляет 0,18 %. Далее газ поступает на очистку.

Однако, анализируя схему с точки зрения эксергии, видно, что выработка тепла в метанаторе уменьшается. Уменьшение тепла приводит к уменьшению количества подогретой до 300+314 °С питательной воды. Для сохранения парового баланса воду придется подогревать в каком-то другом узле или перегружать вспомогательный котел по топливу.

## Новый взгляд на реконструкцию агрегатов.

В настоящей главе мы рассмотрели несколько вариантов узла двухступенчатой конверсии оксида углерода. Как видно все усилия по реконструкции любого узла агрегата направлены в первую очередь на снижение энергоемкости производства. Следующая задача реконструкции - повышение производительности агрегата. Часто обе эти задачи объединяются.

Все усилия по реконструкции агрегатов осуществляются в ответ на давление экологического и коммерческого характера, которое испытывают производители аммиака во всем мире. Большинство производителей усматривают для себя выбор следующего порядка: реконструкция для достижения лучших экономических показателей производства аммиака либо закрытие установок как неконкурентоспособных.

Средняя по производительности установка по производству аммиака потребляет приблизительно такое же количество энергии, что и небольшая тепловая электростанция. Достижения науки и техники последних лет позволяют анализировать ситуацию с реконструкцией старых агрегатов аммиака на предмет выработки взамен аммиака как конечного продукта электрической энергии. В этом случае вместо узла синтеза аммиака устанавливаются батареи топливных элементов.

Топливный элемент - устройство для выработки электричества непосредственно на базе процесса окисления простых химических элементов. Топливные элементы обладают высокой эффективностью, высокой экологической безопасностью и низкой стоимостью.

В Соединенных Штатах, Японии, Германии и Нидерландах имеются национальные программы разработки топливных элементов. Активный интерес проявляется в других странах, включая Францию и Швецию. Однако до настоящего времени использование топливных элементов, в основном, ограничивалось мелкомасштабными и специальными видами применения, в основном потому, что они требуют самых чистых и самых дорогих видов топлива.

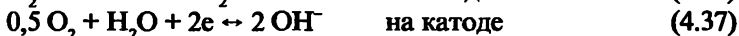
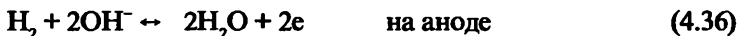
Топливные элементы в незначительной степени использованы для выработки электроэнергии на промышленном уровне. На сегодняшний день крупнейшая установка по выработке электроэнергии на базе топливных элементов - это станция мощностью 11 МВт построенная в Японии в 1991 году.



Для топливных элементов водород является наиболее приемлемым видом топлива. Аммиачная установка - это большая установка по производству водорода. Программы реконструкции устаревших агрегатов аммиака в качестве альтернативы предусматривают изготовление и применение топливных элементов.

Топливный элемент - это электролитический элемент/ячейка наоборот: он предназначен для выработки электроэнергии из химической реакции, а не для того, чтобы использовать электроэнергию в химической реакции как источник хода химической реакции. Топливные элементы способны конвертировать химическую энергию в электрическую при минимуме потерь тепла, а их энергоэффективность может быть достаточно высокой по сравнению с обычными тепловыми электростанциями.

Для тепловых элементов, которые используют водород в качестве топлива, суммарные химические реакции, протекающие в рамках процесса, достаточно просты:



Топливный элемент может рассматриваться в простейшем случае как два электрохимических реактора, соединенных «трубками» для того, чтобы переносить электроны, ионы и т.д. от одного реактора к другому. Водород (после метанатора) и кислород (из воздуха) поступают в топливный элемент и происходит выработка электроэнергии. Подготовка водорода для использования в качестве топлива в топливном элементе принципиально повторяет схему получения азотоводородной смеси для производства аммиака. Таким образом, при реконструкции агрегатов можно устанавливать систему топливных элементов взамен отделения синтеза аммиака.

Однако не следует думать, что установка топливных элементов так проста. Следует предусмотреть множество вопросов, связанных с внутренним балансом установки.

В будущем проблема выработки энергии не будет рассматриваться автономно, только лишь в рамках энергетической отрасли.

По мере взаимного интегрирования различных промышленных направлений данный вопрос будет решаться совместно со всем комплексом проблем в рамках промышленного производства. Крупные химические кампании уже сейчас являются крупными и значительными производителями электроэнергии. Имеется несколько «мо-

стов» между природным газом, аммиаком и электричеством, вырабатываемым с помощью топливных элементов. Исходя из этого, концепция реконструирования аммиачных установок для целей выработки электрической энергии заслуживает пристального внимания.

### **Проблема метанола при эксплуатации катализатора НТК.**

Как сказано выше в данной главе, состав катализатора низкотемпературной конверсии оксида углерода современных аммиачных агрегатов в качестве активного компонента включает в себя медь. В то же время медь является активным компонентом катализатора синтеза метанола, поэтому в реакторах НТК неизбежно образование метанола в качестве побочного продукта. Образовавшийся побочный метанол оказывает влияние на работу всего агрегата аммиака.

В реакторе НТК образование метанола происходит в соответствии со следующим уравнением:



Это означает, что при образовании каждого моля метанола система теряет три моля водорода. Таким образом, при образовании каждой тонны метанола в стандартном аммиачном агрегате теряется приблизительно 1,1 тонны аммиака. При загрузке неселективного катализатора НТК интенсивность образования метанола может достигать 4-5 тонн в сутки и, следовательно, убытки от потери аммиака могут составить до 250000 \$ США в год (информация кампании Synetix).

Значительная часть метанола, образующегося в реакторе НТК, поступает в систему очистки от  $\text{CO}_2$ . Если  $\text{CO}_2$  используется для последующей реализации или же для производства карбамида, то возможно потребуются его очистка от метанола для достижения необходимых показателей качества.

При эксплуатации крупнотоннажных агрегатов аммиака обычной практикой является повторное использование технологического конденсата. Конденсат отпаривается и возвращается в технологическую схему. Любое повышение концентрации метанола в конденсате приводит к затруднениям в его повторном использовании. Это может привести к увеличению затрат, связанных с водоподготовкой, а в худшем случае возможно потребуются отвод конденсата в сточные воды, что создает проблему обезвреживания сточных вод.

Образующийся на катализаторе НТК метанол вступает в реакцию с содержащимся в технологическом газе небольшим количеством аммиака с образованием аминов. Образующиеся амины поступают в систему очистки от  $\text{CO}_2$  и, в зависимости от конструкции агрегата, возможно будут выбрасываться в атмосферу. Амины обладают очень сильным запахом, ощутимым даже при концентрации 1 ppb (одна часть на миллиард). Таким образом, любое повышение образования метанола может приводить к тому, что с подветренной стороны от агрегата будет ощущаться неприятный запах. В результате возникнут проблемы с экологической и санитарной безопасностью агрегата аммиака. Потребуются затраты на реконструкцию технологических узлов с целью предотвращения выбросов летучих органических соединений в атмосферу. Этих затрат можно избежать при использовании катализатора НТК с большой селективностью.

### **Технологические условия, влияющие на процесс образования метанола.**

Реальное количество метанола, образующегося в реакторе НТК, зависит от ряда параметров технологического процесса. Комбинация этих параметров определяет равновесную концентрацию метанола и распределение метанола между жидкой и газообразной фазами при отделении технологического конденсата.

**Рабочая температура.** Во многих реакторах НТК интенсивность образования метанола определяется кинетикой соответствующей реакции. Это означает, что скорость реакции чувствительна к изменению температуры - любые технологические изменения, связанные с увеличением температуры, будут способствовать увеличению образования метанола, в то время как изменения, связанные с понижением температуры, положительно скажутся на селективность катализатора. В хорошо спроектированном агрегате при использовании высокоактивного катализатора НТК обычно поддерживается температура на входе в слой катализатора на минимальном уровне. Это не только обеспечивает наиболее благоприятную равновесную конверсию  $\text{CO}$ , но также минимизирует образование метанола. Тем не менее, для предотвращения конденсации на катализаторе влаги, обычно принято работать на границе, примерно, на  $20^\circ\text{C}$  выше точки росы. Для большинства аммиачных агрегатов это условие вынуждает ограничить минимальную температуру на входе в слой катализатора до  $185\text{--}190^\circ\text{C}$ .

**Соотношение пар:газ.** Концентрация метанола в технологическом конденсате во многом зависит от соотношения пар:газ: при его снижении концентрация метанола повышается. Любые технологические изменения, связанные со снижением соотношения пар:газ, в целом благоприятно отражаются на работе реактора вследствие снижения энергетических затрат и перепада давлений. Однако подобные изменения приводят к повышению интенсивности образования метанола на стадии НТК по следующим причинам:

- снижение соотношения пар:газ создает более благоприятные условия равновесия реакции синтеза метанола;
- снижение парциального давления пара будет означать повышение парциального давления водорода и оксидов углерода, увеличивая таким образом скорость реакции;
- снижение соотношения пар:газ увеличит содержание СО на выходе из реактора среднетемпературной конверсии, что повлечет за собой необходимость повышения температуры на входе НТК и увеличение образования метанола;
- снижение соотношения пар:газ приведет к более высокому адиабатическому повышению температуры на стадии НТК, что увеличит скорость образования метанола;
- снижение соотношения пар:газ приведет к уменьшению образования технологического конденсата и, соответственно, к повышению концентрации в нем метанола.

**Концентрация СО на входе в НТК.** Любые сбои в работе реактора СТК, приводящие к увеличению проскока СО, станут причиной увеличения количества метанола, образующегося в реакторе НТК. Причины заключаются в более высоком парциальном давлении СО, а также в повышении температуры на выходе из реактора НТК вследствие экзотермической конверсии дополнительного количества СО.

**Рабочее давление.** Реакция образования метанола чувствительна к изменению давления, и любые технологические изменения, связанные с повышением давления технологической схемы подготовки синтез-газа приведут к повышению образования метанола. Большинство аммиачных агрегатов работают в условиях строгих ограничений давления, поэтому этот параметр вряд ли может свободно использоваться с целью подавления образования метанола.

**Объемная скорость.** Как правило, образование метанола определяется кинетикой процесса и любое снижение объемной скорости ведет к увеличению времени пребывания технологического газа

в реакторе и способствует образованию метанола. Улучшенные характеристики современных катализаторов НТК позволяют уменьшить объем загружаемого катализатора и за счет этого увеличить объемную скорость. Тем не менее, известны случаи, когда загрузка большего объема катализатора, имевшая целью увеличение срока его эксплуатации, приводила к повышенному уровню образования метанола.

**Селективность катализатора.** Состав, процедура изготовления и контроль качества катализатора во многом определяют его селективность в отношении реакции образования метанола. Так как в типовых условиях образование метанола определяется кинетикой процесса, то селективность катализатора НТК оказывает непосредственное влияние на концентрацию метанола на выходе из реактора НТК.

**Температура сепарации технологического конденсата.** В большинстве аммиачных агрегатов сепарация конденсата определяется после реактора НТК перед стадией очистки от  $\text{CO}_2$ . Часть побочного продукта конденсируется вместе с водой, другая часть поступает в систему очистки от  $\text{CO}_2$ . Соотношение количеств метанола в жидкой и газообразной средах в первую очередь зависит от температуры в сепараторе. В агрегатах, где температура сепарации высока ( $120+130^\circ\text{C}$ ), около 75 % метанола остается в газообразном состоянии. В агрегатах, где применяется более глубокое охлаждение синтез-газа, большая часть метанола переходит в жидкую фазу, и при температуре  $50+60^\circ\text{C}$  около 80 % метанола остается в конденсате. Распределение метанола между жидкой и газообразной фазами зависит от соотношения пар:газ, от давления и от количества стадий сепарации.

### **Селективность катализатора НТК производства ICI.**

Технологические и, в первую очередь, экологические и санитарные проблемы, связанные с образованием метанола на стадии НТК  $\text{CO}$ , заставили ведущих фирм-производителей катализаторов приступить к решению этой проблемы. Стремление фирм-производителей аммиака снизить энергозатраты путем реконструкции действующих агрегатов часто приводит к появлению определенных условий, вынуждающих к повышению температуры на входе в реактор НТК. Однако одним из последствий высокой температуры на входе в НТК обычно бывает повышение интенсивности образова-

ния метанола, что приводит к повышению концентрации аминов.

Компания Syntetix одной из первых приступила к исследованиям, направленным на достижение оптимального сочетания технологических характеристик катализаторов НТК. Компанией Syntetix разработано несколько видов селективных катализаторов НТК.

**Катализатор KATALCO 83-3.** Стандартным катализатором НТК компании Syntetix является катализатор серии KATALCO 83-3. Этот катализатор был разработан в начале 1990 годов и представляет собой катализатор с улучшенными показателями механической прочности и активности. Главная особенность производства KATALCO 83-3 заключается в наличии дополнительной стадии пост-обработки таблеток катализатора (Post Pellet Treatment - PPT). PPT это серия химических и термических процессов, применяемых после формирования тел катализатора. Основной эффект, достигаемый на стадии PPT - максимальное увеличение механической прочности катализатора. Кроме того, эта операция улучшает также и селективность катализатора. Состав большинства катализаторов НТК предполагает четкую зависимость изменения активности в отношении конверсии СО и синтеза метанола. Любые изменения в процессе производства катализатора, направленные на ускорение реакции конверсии СО, влекут за собой также и ускорении синтеза метанола. Наличие стадии PPT увеличивает активность катализатора по отношению к целевой реакции, снижая в то же время активность в отношении побочной реакции. Таким образом, обеспечивается более высокая, по сравнению с другими катализаторами НТК, селективность.

**Промотированные катализаторы.** С недавних пор стало ясно, что промотирование стандартного медьцинкалюминиевого катализатора НТК малыми количествами щелочных металлов может улучшить его селективность. Эта закономерность широко использовалась в производстве катализаторов НТК компании BASF, которая обладает рядом патентов в этой области. В 1997 году компания Syntetix приобрела бизнес катализаторов синтез-газа BASF и в том числе эксклюзивные права в отношении патентов BASF по промотированию катализаторов НТК щелочными металлами. Хотя целый ряд катализаторов НТК компании BASF, таких как K3-110/1 и K3-111, обладают высокой селективностью, катализаторы серии KATALCO 83-3 превосходят их по механической прочности и способности к поглощению ядов. Создавшаяся ситуация позволила соединить лучшие свойства катализаторов BASF и ICI.

**Селективный катализатор KATALCO 83-3K.** В 1997 году компания Syntetix начала интенсивную работу, направленную на разработку катализатора, который сочетал бы в себе повышение селективности (за счет использования процесса промотирования, запатентованного BASF) и эксплуатационные преимущества катализаторов серии KATALCO 83. Эта работа завершилась созданием в 1997 году усовершенствованного катализатора KATALCO 83-3K. В состав катализатора входит определенное количество щелочного металла для подавления активности в отношении синтеза метанола без существенного влияния на другие свойства. KATALCO 83-3K был впервые выпущен на рынок в 1997 году. Результаты промышленных испытаний показали, что использование данного катализатора приводит к снижению образования метанола на 60 % по сравнению с обычными катализаторами НТК. Исследования кампании Syntetix показали, что введение щелочного промотора не повлияло на активность, механическую прочность катализатора и на его способность к поглощению ядов.

**Новейший катализатор KATALCO 83-3X.** После успешного выпуска на рынок в 1997 году катализатора KATALCO 83-3K компания Syntetix продолжила разработки в области усовершенствования катализаторов НТК. Требовался новый катализатор НТК с еще меньшим образованием метанола, чего удалось достичь с появлением нового катализатора KATALCO 83-3X. Новый катализатор значительно превосходит катализатор KATALCO 83-3K. Рецепт катализатора включает усовершенствованную комбинацию щелочных металлов, которая способствует еще более значительному подавлению реакции образования метанола, не оказывая при этом влияния на способность катализатора к активной конверсии СО. Образование на нем метанола составляет 15 % от значения, которое имеет место при использовании традиционных катализаторов НТК.

Катализатор KATALCO 83-3X был впервые выпущен на рынок в 1998 году. В данный момент в мире работают три загрузки этого катализатора. Начальный период эксплуатации подтвердил его высокую активность в отношении конверсии СО, а также снижение уровня образования метанола по сравнению с другими катализаторами.

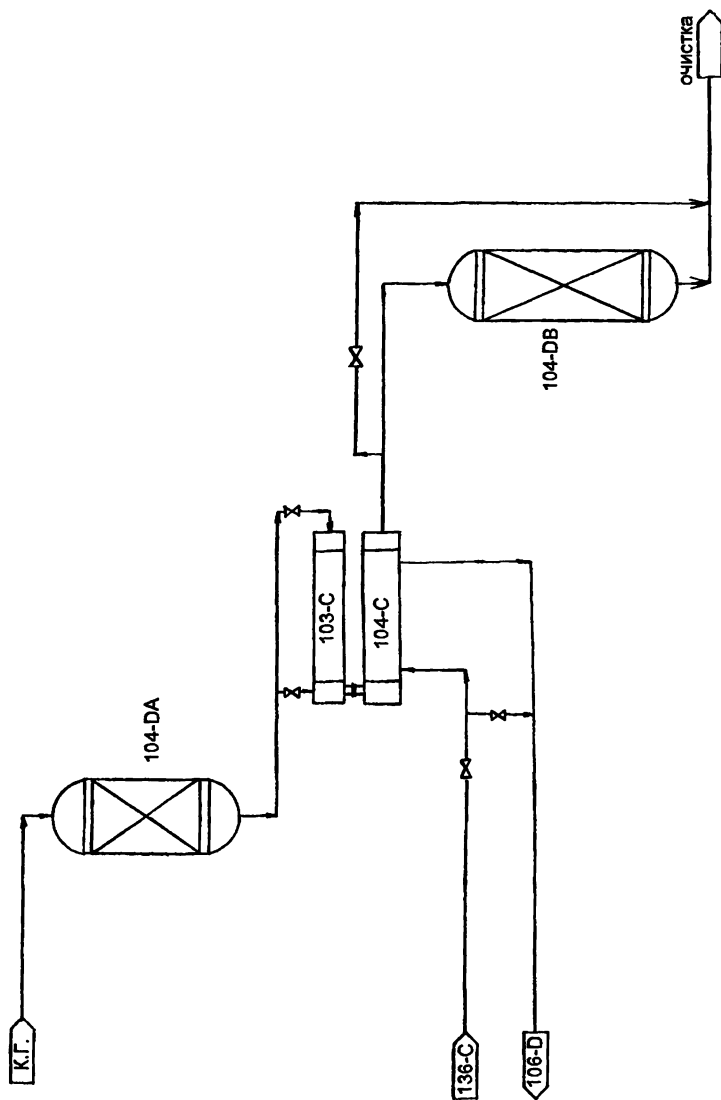


Рис. 4.1 Конверсия СО.



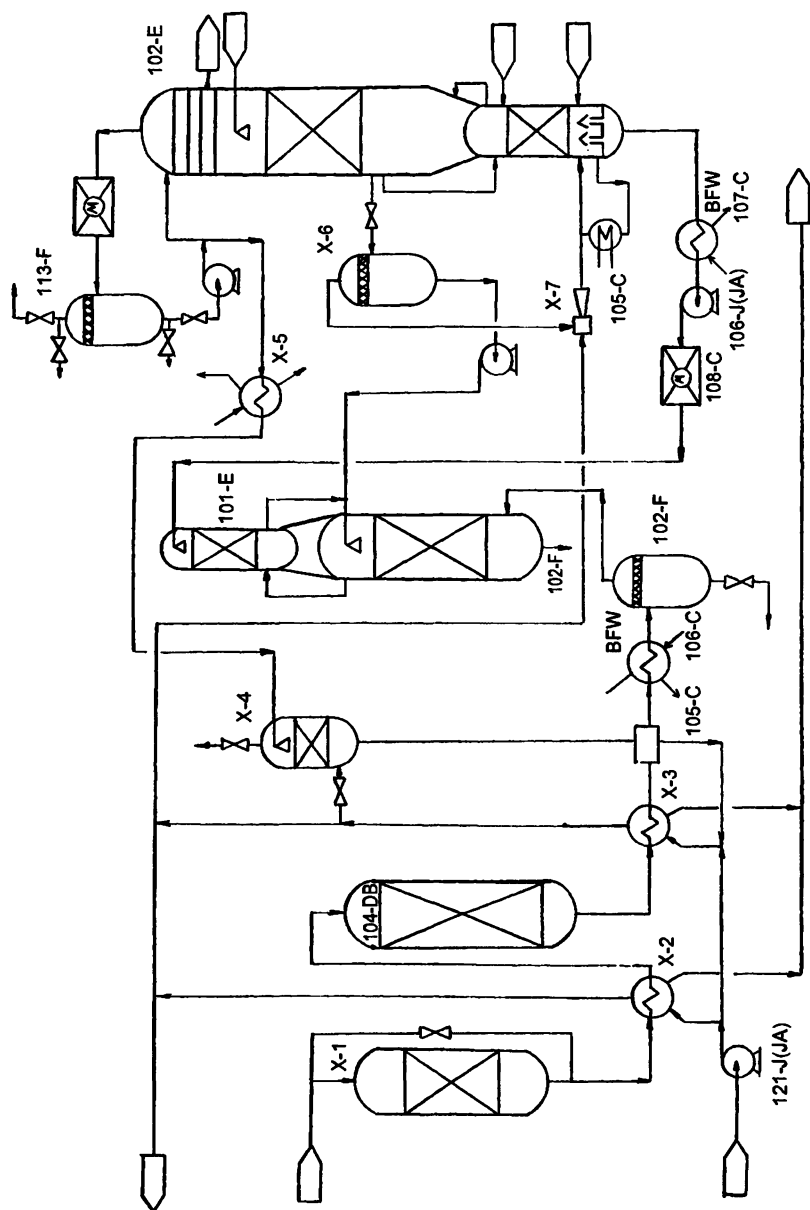
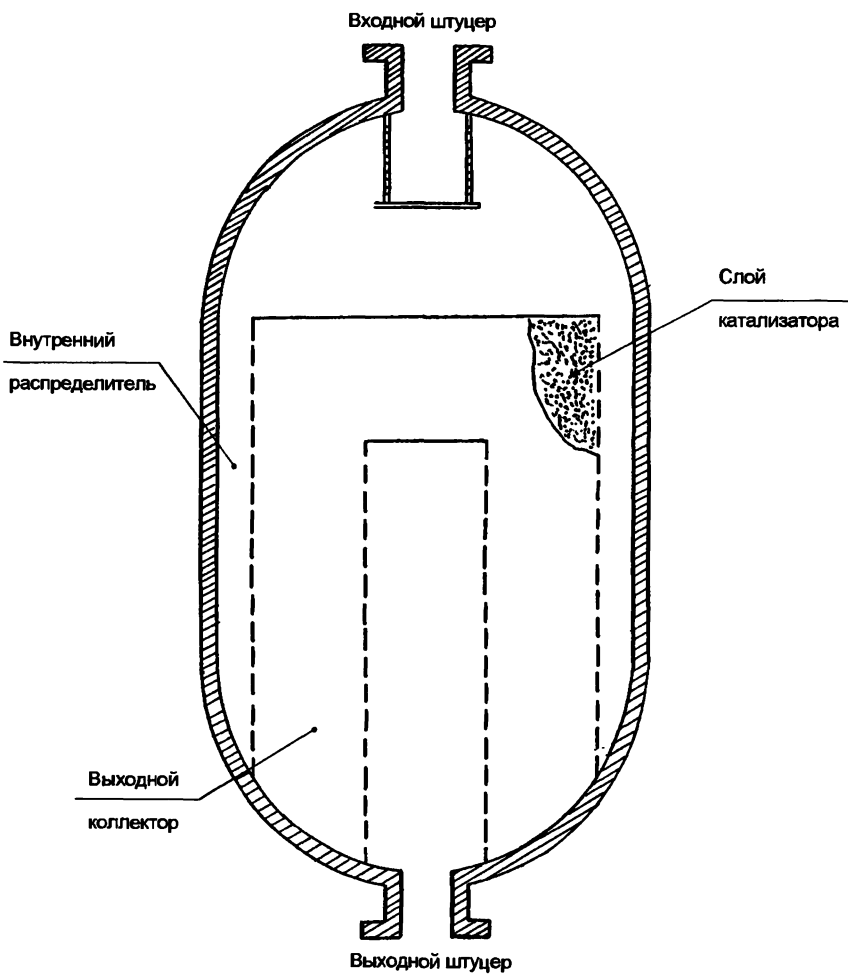
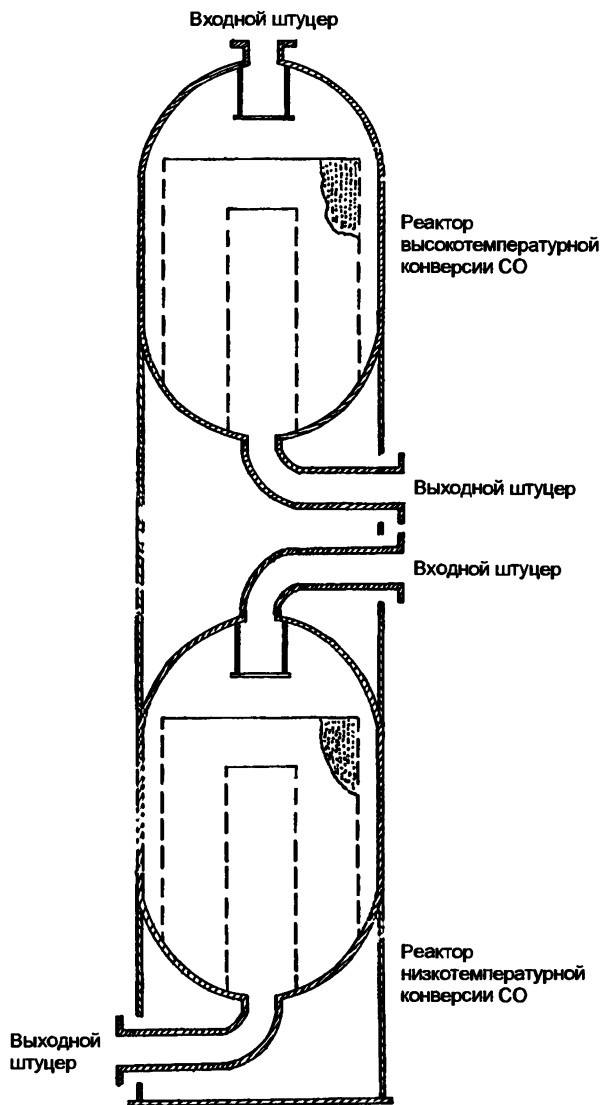


Рис. 4.2 Реконструкция узла конверсии СО с узлом очистки «Бенфилд».



**Рис. 4.3 Типичный реактор конверсии СО  
аксиально-радиального типа.**



**Рис. 4.4 Типичный реактор конверсии CO конструкции Kellogg с аксиально-радиальной насадкой Casale.**

**Рис. 4.5 Установка предНТК с учетом очистки «Карсол».**

## Литература.

1. Атрощенко В.И. и др. Катализ в азотной промышленности, К., «Наукова думка», 1983, с.196.
2. Андреев Ф.А., Каргин С.И., Козлов Л.И., Приставко В.Ф. Технология связанного азота, М., изд-во «Химия», 1966, с.498.
3. Очистка технологических газов, Под ред. Т.А.Семеновой, И.А.Лейтеса, М., «Химия», 1977, с.487.
4. Платонов В.М., Жванецкий И.Б. ТОХТ, 1980, т.14, с.3.
5. Денбиг К. В кн.: Вопросы термодинамического анализа, М., «Мир», 1965, с.164.
6. Шаргут Я., Петела Р., Эксергия, М., Энергия, 1968.
7. Справочник азотчика, М., «Химия», 1967, т.1, с.148.
8. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Наука, 1972.
9. Алексеев А.М. и др. // Хим.пром. N5-6, 1995.
10. Семенова Т.А. и др. // Кинетика и катализ, 1977, т.XVIII, вып.4, с.1014.
11. Campbell D. Ind. and chem. process, Des. and Develop., 1970, v.9, N4, p.588.
12. Ray N., Nath S., Sarkar A. // Technology, 1973, v.10, N1-2, p.8.
13. Joung P.W., Clark C.W., Chem. Eng. Progr., 1973, v.69, N5, p.69.
14. Юрьева Т.К. и др. // Кинетика и катализ, 1971, т.XII, вып.1, с.140.
15. Юрьева Т.К. и др. // Кинетика и катализ, 1969, т.X, вып.4., с.862.
16. Uchida H., Oba M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v.41, N2, p.479.
17. Сухоручкина Л.А. и др. // Хим.пром., 1984, N2, с.97.
18. Василевич А.А. и др. // Кинетика и катализ, 1978, т.XIX, вып.6, с.1517.
19. Телешева А.С. и др. ЖНХ, 1976, т.21, вып.1, с.29.
20. Чеснокова Р.В. и др. ЖНХ, 1976, т.21, вып.1, с.36.
21. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода. Пер. с англ. под ред. Семенова В.П., Л., «Химия», 1973, с.18.
22. Справочник азотчика, М. «Химия» 1986, с.510.
23. Семенов В.П. и др. Производство аммиака, М., «Химия», 1985, с.364.
24. Каталитические свойства веществ, Под общ. редакцией Ройтера В.А., К., «Наукова думка», 1968, с.1461.

## Глава 5.

# Очистка сырого синтез-газа от диоксида углерода.

Выходящий из низкотемпературного конвертора оксида углерода сырой синтез-газ имеет следующий состав (среднее значение):  $\text{CH}_4$  - 0,28 %,  $\text{N}_2$  - 20,02 %,  $\text{CO}$  - 0,49 %,  $\text{CO}_2$  - 17,41 %,  $\text{H}_2$  - 61,55 %,  $\text{Ar}$  - 0,25 %.

Этот состав синтез-газа примерно одинаков для агрегатов, построенных по проекту фирмы «Kellogg», ГИАП (г. Москва), «Uhde», GMBH, Германии и других ведущих в этой области фирм. Незначительные колебания концентрации отдельных компонентов зависят, очевидно, от применяемого катализатора и его состояния.

Очистка синтез-газа от диоксида при этом происходит в абсорберах различными поглотителями. В агрегатах, выполненных по проекту фирмы «Kellogg», она производится водными модифицированными растворами поташа. В агрегатах, выполненных по проекту фирмы ГИАП (г. Москва), в качестве абсорбента применяются водные растворы моноэтаноламина. В последние годы германская фирма «BASF» применяет модифицированные водные растворы  $\alpha$ -метилдиэтаноламина ( $\alpha$ MDEA).

## 5.1. Некоторые теоретические вопросы абсорбции газов.

Процесс поглощения газов (или паров) из газовых или парогазовых смесей жидкими поглотителями (абсорбентами) называется абсорбцией.

При чисто физической абсорбции поглощаемый газ не взаимодействует с абсорбентом. Но если в процессе абсорбции поглощаемый газ образует с абсорбентом химическое соединение, то процесс называется хемосорбцией.

В большинстве случаев физическая абсорбция обратима. На этом свойстве основано выделение поглощенного газа из раствора - десорбция. Еще этот процесс называют процессом регенерации абсорбента. Аппараты, в которых этот процесс происходит, называют регенераторами (десорберами).

## Статика абсорбции.

Составы газовой и жидкой фаз могут выражаться различными способами. Обычно за единицу массы принимают 1 кмоль или 1 кг.

Существуют следующие способы выражения состава:

1. Выражение состава в виде объемной концентрации, т.е. число киломолей или килограммов компонента в единице объема фазы. Размерность объемной концентрации  $C$  равна кмоль/м<sup>3</sup> (или кг/м<sup>3</sup>).

2. Выражение состава в мольных (или массовых) долях компонента по отношению к общему количеству вещества в данной фазе. Состав в мольных долях для газовой фазы обозначаем через  $y$ , для жидкой - через  $x$ .

3. В системах с носителем состав выражают в виде относительной концентрации, т.е. в виде отношения числа киломолей (килограмм) компонента к числу киломолей (килограмм) носителя. Мольную относительную концентрацию обозначаем для газовой фазы через  $Y$ , для жидкой через  $X$ .

Часто состав газовой фазы выражают через парциальные давления. Если  $P$  - общее давление газовой смеси в системе и  $y$  - мольная доля компонента, то парциальное давление компонента [1]:

$$p = P \cdot y. \quad (5.1)$$

Парциальное давление инертного газа (при содержании в смеси лишь одного компонента):

$$p = P (1 - y). \quad (5.2)$$

Если газы подчиняются законам идеальных газов, мольная доля численно равна объемной доле; в этом случае связь между мольной долей компонента и его объемной концентрацией  $C$  выражаются уравнением:

$$y = \frac{CRT}{P}, \quad (5.3)$$

где

$R$  - газовая постоянная, равная 0,0831 м<sup>3</sup> · бар · кмоль<sup>-1</sup> · град<sup>-1</sup>;

$T$  - абсолютная температура, К;

$P$  - общее давление, бар.

## Константа фазового равновесия.

В жидкости растворенный газ существует совместно с находящимся над жидкостью газом. Содержание газа в растворе зависит не только от рода жидкости и газа, но также и от давления, температуры и состава газовой фазы. Если система находится в состоянии равновесия, то между концентрациями газа в обеих фазах устанавливается некоторое соотношение, характеризуемое константой фазового равновесия - коэффициентом распределения  $m$ . Эта константа равна отношению концентрации газа в паровой фазе к его концентрации в жидкой фазе.

В общем случае константа фазового равновесия зависит от давления  $P$ , температуры  $T$  и концентрации жидкости, т.е.

$$m_{yx} = f(P, T, x). \quad (5.4)$$

## Термодинамика равновесия между фазами.

Как известно из термодинамики, условием равновесия между жидкой и газовой фазами, является равенство температур и давлений для обеих фаз ( $T = T'$  и  $P = P'$ ), а также равенство химических потенциалов в обеих фазах для всех компонентов:

$$\mu'_i = \mu_i \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (5.5)$$

где индекс штрих относится к газовой фазе.

Химический потенциал может быть выражен через фугитивность (летучесть)  $f_i$  компонента посредством уравнения:

$$\mu_i = RT \ln f_i + \varphi(T), \quad (5.6)$$

где  $\varphi(T)$  - функция, зависящая только от  $T$ .

В равновесной газовой и жидкой фазах соблюдается условие равенства  $T$  и  $\mu$ , тогда

$$f_i = f'_i, \quad (5.7)$$

т.е. при равновесии фугитивности каждого компонента в обеих фазах должны быть одинаковы.



Фугитивность чистого жидкого компонента при температуре  $T$  и давлении  $P_H$  его насыщенного пара равна фугитивности насыщенного пара  $f_n$ , а при давлении  $P$  определяется по приближенному уравнению:

$$\ln \frac{f}{f_n} = \frac{v}{RT} (P - P_H), \quad (5.8)$$

где  $v$  - объем 1 кмоль чистого жидкого компонента при данных  $P$  и  $T$ .

Для равновесия при физической абсорбции значение константы равновесия имеет вид:

$$m_{y,x} = \frac{y}{x}. \quad (5.9)$$

Рассматривая процесс взаимодействия абсорбируемого компонента  $A$  с поглотителем по реакции  $A + B \leftrightarrow M$  можно видеть, что общая концентрация  $A$  в растворе составляет:

$$C = [A] + [M], \quad (5.10)$$

так что константа равновесия реакции равна

$$K = \frac{[M]}{[A] \cdot [B]} = \frac{[M]}{(C - [M]) \cdot [B]}. \quad (5.11)$$

отсюда

$$[M] = \frac{K \cdot C \cdot [B]}{1 + K \cdot [B]}.$$

Равновесное давление газа  $A$  вычисляют по формуле:

$$p_A^0 = m_{pC} \cdot [A] = m_{pC} \left[ \frac{[M]^m \cdot [N]^n \dots}{K \cdot [B]^b \cdot [C]^c} \right]^{1/a}. \quad (5.12)$$

Подставляя значение  $[M]$  в уравнение (5.12) получим:

$$p_A^0 = m_{pC} \frac{C}{1 + K \cdot [B]}. \quad (5.13)$$

Описанный процесс имеет большое значение при промышленной эксплуатации очистки конвертированного газа от диоксида углерода в схемах очистки различного дизайна.

## Кинетика абсорбции.

Если между фазами отсутствует равновесие, то происходит переход вещества из одной фазы в другую. Такой процесс называют массопередачей. Массопередача сложный процесс, который состоит из процессов переноса вещества в пределах каждой из фаз и переноса вещества через границу раздела фаз.

Отклонение системы от равновесия, т.е. различие химических потенциалов, является движущей силой процесса переноса вещества. Движущей силой в процессе массоотдачи служит разность между концентрацией передаваемого вещества в основном объеме фазы и его концентрацией у границы раздела фаз [1].

За движущую силу в процессе массопередачи принимают разность между фактической концентрацией компонента в одной из фаз и равновесной концентрацией в ней данного компонента. При отсутствии сопротивления у поверхности раздела общее сопротивление процесса складывается из сопротивлений в каждой из фаз, т.е. существует аддитивность фазовых сопротивлений.

Уравнение массоотдачи можно написать в виде:

$$W_A = \beta \cdot F \Delta, \quad (5.14)$$

где

- $W_A$  - количество вещества, переносимого в единицу времени;
- $F$  - поверхность соприкосновения фаз;
- $\Delta$  - движущая сила (разность концентраций);
- $\beta$  - коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом массоотдачи и представляющий собой количество вещества, переносимое внутри фазы в единицу времени через единицу поверхности при движущей силе, равной 1. Коэффициент массоотдачи имеет размерность

$$\left[ \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с(ед.движ.силы)}} \right] \text{ или } \left[ \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с(ед.движ.силы)}} \right]$$

в зависимости от того, выражено  $W_A$  в кмоль/с или в кг/с.

Если вещество передается из газовой фазы с концентрацией  $y$  в жидкую с концентрацией  $x$ , то уравнения массоотдачи для газовой и жидкой фаз будут иметь вид:

$$W_A = \beta_y \cdot F (y - y_p), \quad (5.15)$$

$$W_A = \beta_x \cdot F (x_p - x). \quad (5.16)$$

Исходя из условий равновесия фаз у поверхности их соприкосновения ( $y_p = m_p \cdot x_p$ ) и исключая  $y_p$  и  $x_p$  из уравнений (5.15, 5.16), после преобразований получим:

$$W_A = K_y \cdot F (y - y^*), \quad (5.17)$$

где  $K_y$  определяется уравнением:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x} \quad (5.18)$$

и называется коэффициентом массопередачи, отнесенным к концентрации газа [1].

Перенос вещества внутри фазы происходит путем молекулярной и турбулентной диффузий.

Перенос вещества в молекулярном состоянии вследствие беспорядочного движения молекул называется молекулярной диффузией. Путем только молекулярной диффузии происходит перенос вещества в неподвижной среде и в ламинарном потоке. В турбулентном потоке роль молекулярной диффузии невелика, и ею можно пренебречь, за исключением области вблизи границы потока.

Коэффициент диффузии в жидкости зависит от концентрации растворенного газа, а также от концентрационного градиента.

При турбулентном режиме наряду с общим движением потока происходит также движение отдельных частиц в направлении перпендикулярном общему движению (турбулентные пульсации). Перенос вещества движущимися частицами, участвующими в турбулентных пульсациях, называется турбулентной диффузией.

### Устройство абсорбционных аппаратов

В процессах и аппаратах химической технологии известно несколько типов абсорберов. К ним относятся поверхностные, пластинчатые, пленочные, трубчатые абсорберы, абсорберы с плоскопараллельной насадкой, с восходящим движением пленки, насадочные и барботажные (тарельчатые абсорберы) [2]. В данной работе мы будем рассматривать только насадочные и тарельчатые абсорберы, так как первые применяются в системе очистки конвертированного газа от диоксида углерода в системах очистки фирмы «Kellogg» («Карсол», «Бенфилд»), а вторые - в проектах фирмы ГИАП (г. Москва) в агрегатах АМ-76.

## Насадочные абсорберы

Насадочный абсорбер представляет собой колонный аппарат, заполненный насадкой - твердыми телами различной формы. В качестве насадки используют кольца Рашига, кольца Палля, седла «Инталокс» и т.д. Материалы насадок могут быть металлическими, керамическими, полиэтиленовыми и т.д. Материал насадки зависит от условий работы абсорбера.

В насадочной колонне насадка [2] укладывается на неподвижную опорную решетку. Форма решетки может быть разнообразной, однако всегда должна обладать большим живым сечением. Поглощающая жидкость с помощью распределителя равномерно орошает насадку и стекает вниз. Равномерного распределения жидкости по всей высоте слоя насадки и по сечению абсорбера обычно не достигается, что объясняется пристеночным эффектом - большей плотностью укладки насадки в центральной части аппарата, чем у его стенок. Поэтому жидкость имеет тенденцию растекаться от центра абсорбера к его стенкам. Для улучшения смачивания насадки обычно применяют несколько раздельных слоев насадки, часто с перераспределителями жидкости.

Жидкость в насадочном абсорбере течет по элементу насадки, главным образом, в виде тонкой пленки. Поверхностью контакта фаз является в основном смоченная поверхность насадки. При перетекании жидкости с одного элемента насадки на другой пленка жидкости разрушается и на нижележащем элементе образуется новая пленка. Часть жидкости при этом проходит через нижний слой насадки в виде струек, капель и брызг. Иногда часть насадки бывает смоченной неподвижной (застойной) жидкостью.

Удельная поверхность насадки  $\alpha$  ( $\text{м}^2/\text{м}^3$ ), свободный объем ( $\text{м}^3/\text{м}^3$ ) являются основными характеристиками насадки. Эквивалентный диаметр насадки определяется по формуле [2]

$$d_f = \frac{4S_{ab}}{\alpha} = \frac{4\epsilon}{\alpha}. \quad (5.19)$$

Насадочные абсорберы могут работать в различных гидродинамических режимах. Обычно от режима работы абсорбера зависит степень очистки газа, в нашем случае степень очистки конвертированного газа от диоксида углерода.

Пленочный режим работы абсорбера наблюдается при небольших плотностях орошения и малых скоростях газа. От скорости газа количество задерживаемой в насадке жидкости практически не зависит. Пленочный режим заканчивается в первой переходной точке [2], называемой точкой подвисания.

Обычно в абсорбере фазы движутся противотоком. Жидкость - сверху вниз, а газ - снизу вверх. При этом происходит увеличение сил трения газа о жидкость и на поверхности соприкосновения фаз происходит торможение жидкости газовым потоком. В результате скорость течения жидкости уменьшается, а толщина ее пленки и количество удерживаемой в насадке жидкости увеличивается. Такой режим работы абсорбера называют режимом подвисания. В этом режиме спокойное течение жидкости нарушается: появляются завихрения, брызги, т.е. создаются условия перехода к барботажу. Это способствует увеличению интенсивности массообмена.

В результате накопления жидкости в свободном объеме насадки абсорбер переходит в третий режим работы - режим эмульгирования. До тех пор, пока сила трения между стекающей жидкостью и поднимающимся по абсорберу газом не уравнивает силу тяжести жидкости, находящейся в насадке, происходит накопление жидкости в свободном объеме насадки. Наступает обращение фаз, образуется газожидкостная дисперсная система, по внешнему виду напоминающая пену или газожидкостную эмульсию. Режим эмульгирования начинается в самом узком сечении насадки, плотность засыпки которой неравномерна по сечению абсорбера. При тщательном регулировании подачи газа режим эмульгирования может быть установлен по всей высоте насадки. Гидравлическое сопротивление абсорбера при этом резко возрастает [2].

Режим эмульгирования соответствует максимальной эффективности насадочных абсорберов, прежде всего за счет увеличения поверхности контакта фаз. Эта поверхность в основном определяется поверхностью пузырьков и струй газа в жидкости, заполняющей весь свободный объем насадки. В таком режиме работы гидравлическое сопротивление абсорбера относительно велико и целесообразно работать в этом режиме тогда, когда процесс ведется под повышенным давлением. Наиболее эффективный гидравлический режим в каждом конкретном случае можно установить только путем технико-экономического расчета.

При выборе насадок необходимо знать, что насадка должна удовлетворять следующим основным требованиям: 1) обладать боль-

шой поверхностью в единице объема; 2) хорошо смачиваться орошающей жидкостью; 3) оказывать малое гидравлическое сопротивление газовому потоку; 4) равномерно распределять орошающую жидкость; 5) быть стойкой к химическому воздействию жидкости и газа, движущихся в абсорбере; 6) иметь малый удельный вес; 7) обладать высокой механической прочностью; 8) иметь невысокую стоимость. Необходимо помнить, что насадок, полностью удовлетворяющих всем указанным требованиям, не существует [2].

### **Барботажные (тарельчатые) абсорберы.**

Тарельчатые абсорберы представляют собой вертикальные колонные аппараты, внутри которых на равных расстояниях друг от друга встроены горизонтальные перегородки - тарелки. Тарелки осуществляют направленное движение жидкости и газа и многократное их взаимодействие.

Барботажные абсорберы по способу слива жидкости с тарелок можно подразделить на аппараты: 1) с тарелками со сливными устройствами; 2) с тарелками без сливных устройств.

В тарельчатых колоннах со сливными устройствами, перелив жидкости с тарелки на тарелку осуществляется при помощи специальных устройств - сливных трубок, карманов и т.п. Нижние концы трубок погружены в стакан нижестоящей тарелки и образуют гидравлические затворы [2].

Газ поступает в нижнюю часть аппарата, проходит последовательно сквозь отверстия или колпачки каждой тарелки. Газ распределяется в виде пузырьков и струй в слое жидкости на тарелке, образуя на ней слой пены, являющейся основной областью массообмена и теплообмена на тарелке. Очищенный газ уходит с верха колонны.

Переливные трубки располагают на тарелках таким образом, чтобы жидкость на соседних тарелках протекала во взаимопротивоположных направлениях.

К тарелкам со сливными устройствами относятся: ситчатые, колпачковые, клапанные, балластные и пластинчатые. В этой книге мы рассмотрим работу колонного аппарата только с ситчатыми тарелками, так как они применяются в системе очистки конвертированного газа от диоксида углерода в агрегате аммиака АМ-76 фирмы ГИАП (г. Москва).

Эффективность работы тарелок в значительной степени зависит от гидродинамических режимов их работы. В зависимости от скорости газа и плотности орошения различают три основных гидродинамических режима барботажных тарелок: пузырьковый, пенный и струйный. Режимы отличаются структурой барботажного слоя, которая определяет его гидравлическое сопротивление и высоту, а также величину поверхности контакта фаз [2].

При небольших скоростях газа наблюдается пузырьковый режим работы, газ при этом в виде отдельных пузырьков движется сквозь слой жидкости.

Поверхность контакта фаз в таком режиме невелика.

С увеличением расхода газа через абсорбер выходящие из отверстий отдельные пузырьки газа сливаются в сплошную струю, которая на некотором расстоянии от места истечения разрушается вследствие сопротивления барботажного слоя с образованием большого количества пузырьков. При этом на тарелке образуется пена, которая сразу разрушается после прекращения подачи газа. Контактное взаимодействие газа и жидкости осуществляется на поверхности пузырьков и струй газа, на поверхности капель жидкости, которые образуются над барботажным слоем при выходе пузырьков газа из барботажного слоя и разрушении их оболочки. Такой режим называется пенным режимом работы.

При дальнейшем увеличении скорости газа длина газовых струй увеличивается, и они выходят на поверхность барботажного слоя, не разрушаясь и образуя большое количество крупных брызг. Такой режим называется струйным. Поверхность контакта фаз при этом резко снижается. В случае такого режима работы абсорбера происходит резкое ухудшение очистки конвертированного газа от диоксида углерода. Наблюдается проскок  $\text{CO}_2$  со всеми вытекающими из этого последствиями.

При работе ситчатой тарелки газ проходит через отверстие тарелки и распределяется в жидкости в виде мелких струек и пузырьков. При слишком малых скоростях газа жидкость может «проваливаться» через отверстия тарелки на нижележащую тарелку, что приводит к снижению интенсивности массопередачи, т.е. в конечном итоге к ухудшению очистки в нашем конкретном случае.

Гидравлическое сопротивление ситчатых тарелок невелико. Они устойчиво работают в широком интервале скоростей газа, причем в определенном диапазоне нагрузок по газу и жидкости тарелки обладают высокой эффективностью. Однако ситчатые тарелки

чувствительны к загрязнениям и осадкам, которые забивают отверстия тарелок [2]. Для предотвращения загрязнения тарелок и забивки отверстий тарелок абсорбент необходимо фильтровать (обычно постоянно фильтруется часть раствора), выводить из системы смолистые образования через смолывыделитель, вводить в систему очистки антикоррозионные добавки (одним из них является постоянное ванадирование системы). Необходимо постоянно осуществлять контроль коррозионной активности системы, которая в основном зависит от количества муравьиной кислоты в системе, а также от присутствия новообразований при распаде МЭА при определенных режимах работы.

### **Пенообразование и пеногашение в процессах очистки газов.**

В процессе эксплуатации отделений очистки конвертированного газа от диоксида углерода на практике часто сталкиваются с проблемами вспенивания рабочих растворов. Это характерно как для насадочных, так и для барботажных абсорберов. Поэтому авторы считают необходимым кратко остановиться на этой проблеме.

Реальные процессы очистки газов в абсорберах тарельчатого или насадочного типа протекают при режимах, приближающихся к режиму эмульгирования, когда происходит интенсивное образование газовой эмульсии и пены.

В этом случае достигается большая скорость массообмена, однако, проводить процесс в этом режиме трудно, так как он переходит в режим захлебывания, приводящий к выносу жидкой фазы из абсорбера вместе с газом в виде пены. При попадании в абсорбент примесей, обладающих поверхностно-активными свойствами (ингибиторы коррозии больше нормы, смолистые вещества, механические примеси) или примесей стабилизирующих пену, режим эмульгирования наступает при значительно меньших нагрузках по газу. В конечном итоге от этого зависит производительность абсорберов и эффективность их работы.

### **Закономерность образования газовой эмульсии.**

Механизм образования и, соответственно, способы получения пены, также как и других дисперсных систем, бывают двух типов: диспергационный (барботаж газа через слой жидкости, смещение потока жидкости и газа в трубках, эжекторах, насадках и др.) и кон-



денсационный (за счет пересыщения жидкой фазы газом или паром при снижении давления, повышении температуры, протекании химических и других реакций).

Диспергационный механизм образования газовой эмульсии и пены в процессах очистки газа реализуется при истечении газа в жидкость в тарельчатых абсорберах и при контактировании газа с жидкостью в насадочных абсорберах. При этом всегда добиваются существенного увеличения поверхности раздела контактирующих фаз и, следовательно, стараются вести процесс в пенном режиме. Однако, ввиду ограниченности объема аппарата, время существования пены и ее объем должны быть минимальными. Эти противоречивые требования к гидродинамическим условиям проведения процессов газоочистки обуславливают необходимость знания закономерностей образования и разрушения пены с учетом конструктивных особенностей аппаратов.

Как указано раньше, истечение газа в жидкости имеет три режима. При пузырьковом режиме размер частиц газовой эмульсии не зависит от скорости газа и увеличивается с ростом размера отверстия в степени примерно  $1/3$ . Скорость всплывания пузырьков диаметром менее 2 мм подчиняется закону Стокса. Пузырьки диаметром более 2 мм деформируются в процессе всплывания и их скорость ниже, рассчитанной по уравнению Стокса. Промежуточный (второй) режим барботирования характеризуется наличием минимального размера пузырьков при достижении некоторой оптимальной скорости газа. Это происходит благодаря тому, что в жидкости возникает вертикальный поток, выносящий газовые пузырьки. При дальнейшем увеличении скорости газа концентрация газовой эмульсии возрастает и за счет взаимодействия поднимающихся вверх частиц их размеры увеличиваются. В этом случае на размер пузырьков  $d$  оказывает большое влияние расстояние между отверстиями барботера, фактор объема газожидкостной массы и диаметр отверстия барботера:

$$d = 0,9l \cdot d_o^{0,5} \cdot Re^{0,33}, \quad (5.20)$$

где

$d_o$  - диаметр отверстия барботера,

$Re$  - число Рейнольдса,  $Re < 2000$ .

При струйном режиме, что соответствует турбулентному, струя газа распадается над отверстием барботера на некотором расстоянии от него (обычно 70÷100 мм). Такая струя имеет крупные пузырь-

ки, которые в процессе дальнейшего подъема через слой жидкости распадаются на более мелкие ( $0,2\div 12$  мм).

Наиболее важными параметрами, определяющими пенообразование в тарельчатых колоннах, являются: размеры прорезей и отверстий, скорость газа, свойства жидкости (плотность, вязкость, поверхностное натяжения), скорость орошения, высота слоя жидкости на тарелке. Плотность пены в тарельчатых колоннах изменяется в пределах  $0,2\div 0,5$  кг/м<sup>3</sup>. С увеличением гидродинамического фактора и уменьшением скорости орошения плотность пены уменьшается на ситчатых тарелках в большей степени, чем на колпачковых.

В насадочных колоннах пенообразование возникает скачкообразно при достижении определенной скорости газа относительно жидкости. Как известно, различают четыре вида гидродинамического режима в насадочной колонне: пленочный, подвисяния, эмульгирования, захлебывания. При пленочном режиме газ контактирует с жидкостью через ее пленку. Этот режим существует до некоторой критической скорости газа, когда газ поднимает струйки и пленки жидкости вверх. При этом возникает режим подвисяния на насадке.

Газ контактирует с жидкостью в турбулентном режиме. При дальнейшем увеличении скорости газа турбулизация поверхности жидкости переходит с поверхности насадки в насадочный объем. Режим эмульгирования возникает, когда в насадочном объеме происходит смешение фаз с образованием газовой эмульсии и пены. Когда высота газовой эмульсии становится выше насадки, т.е. когда пена вылезает из насадочного объема, наступает режим захлебывания. В этом случае весь объем колонны, включая межнасадочные промежутки, заполняется пеной, которая начинает вылезать из колонны вместе с газом.

Рабочую скорость газа в насадочном абсорбере выбирают близкой к режиму захлебывания, т.е. процесс ведут в режиме эмульгирования или подвисяния. Выбор гидродинамического режима массообменных процессов осуществляют на основе теоретических расчетов и экспериментальных определений.

Конденсационный механизм образования газовой эмульсии в данной книге мы рассматривать не будем, т.к. он больше свойствен процессам переработки газа и связанными с ним процессами.

## Структура и физико-механические свойства пен.

В результате садиментации и коалесценции газовой эмульсии образуется пена. В зависимости от кратности  $K$  (соотношение объемов газовой и жидкой фаз) ячейки пены могут иметь сферическую ( $K=5:10$ ), ячеистую ( $K=10:100$ ) и полиэдрическую ( $K=100:1000$ ) форму. Нестабилизированные пены, например из чистых жидкостей, быстро разрушаются, не образуя полиэдрической формы. Стабилизированные пены существуют относительно долго (десятки минут) и их ячейки постепенно превращаются из сферической в полиэдрическую форму.

Изучению геометрии полиэдрических ячеек пен посвящено много работ [3, 4]. Фундаментальный вклад внес Плато, который сформулировал основные геометрические соотношения в ячейках пен:

- в каждом ребре многогранной ячейки пены сходятся три пленки, углы между которыми равны и составляют  $120^\circ$ ;
- места стыков пленок (ребер) характеризуются утолщениями, образующими в сечении сферический треугольник с вогнутыми сторонами. Эти утолщения называются началами Плато-Гиббса;
- в одной точке сходятся четыре канала Плато-Гиббса, образуя углы, равные  $109^\circ 28'$ . Эти точки называются узлами;
- каналы Плато-Гиббса и узлы пронизывают всю пену, образуя единый сплошной каркас;
- наиболее вероятной формой ячеек пен является пентагональный додекаэдр (20 вершин, 30 ребер). Наряду с ним существуют и другие полиэдры - от октаэдра до октадекаэдра. Среднее число здров равно 14.

В процессе разрушения полидисперсной пены вследствие диффузии газа маленькие пузырьки деформируются, принимая форму параллелепипеда, треугольной призмы и тетраэдра, и, наконец, сливаясь в узел каналов Плато-Гиббса. Пятиугольные грани имеют плоскую форму. При изменении полиэдров эти грани приобретают кривизну. В реальной пене, вследствие неравновесных условий образования и коалесценции, а также последующего старения, каналы Плато-Гиббса находятся при разных давлениях и имеют разную кривизну в соответствии с уравнением Лапласа.

Разность давлений в ячейках приводит к капиллярным процессам: 1) диффузии газа из одних точек в другие и 2) всасыванию межпленочной жидкости по каналам Плато-Гиббса в сторону утол-

пщных участков, которые находятся под меньшим давлением. Такое явление, в конечном итоге, приводит к самопроизвольному разрушению пены.

Дисперсность пен оценивают средним диаметром ячеек, кривыми распределения ячеек по диаметрам или удельной поверхностью раздела фаз. Размеры ячеек пен измеряются в пределах от 10 мкм до 50 мкм и зависят от условий получения пены, физических свойств пенообразователя, концентрации в нем ПАВ и параметров газовой фазы.

Показано, что пены обладают упругостью и предельным напряжением сдвига. Существует определенная связь между дисперсным состоянием пен и их реологическими свойствами [5]. При уменьшении размеров ячеек пены от 160 до 70 мкм ее вязкость увеличивается от 0,04 до 0,09 Па·с. При этом предельное напряжение сдвига повышается от 16 до 39 Н/м. В этом отношении пены проявляют полную аналогию с другими высокоструктурированными дисперсными системами.

### **Механизм действия химических пеногасителей.**

В данной работе авторы не считают необходимым рассматривать вопросы стабилизации и устойчивости пен в растворах ПАВ, механизм и кинетику самопроизвольного разрушения пены. В контексте эксплуатации систем очистки конвертированного газа от диоксида углерода мы рассмотрим кратко вопросы химического пеногашения.

Химический способ разрушения пены заключается в перестройке стабилизационной оболочки (сольватного или двойного электрического слоя) путем введения в пену или в пенообразующий раствор добавок веществ, дезактивирующих поверхностно-активное действие стабилизаторов пены. Такие вещества называются антипенными присадками, антивспенивателями, ингибиторами пенообразования или, просто, пеногасителями.

При взаимодействии пеногасителя со стабилизатором пены протекают различные коллоидно-химические процессы, результатом которых могут быть:

- растворение пленки стабилизатора;
- пластификация пленки стабилизатора;
- внедрение частиц пеногасителя в пленку ячеек пены и возникновение в ней дефектов;

- сомобилизация молекул пеногасителя молекулами пенообразователя;
- ресорбция стабилизатора с поверхности пены в ряду пеногасителя;
- механическое разрушение пенных ячеек колеблющимися частями пеногасителя.

Все эти процессы приводят к снижению механической прочности пены и способствуют коалесценции пенных ячеек. В конечном итоге происходит истечение жидкости из пены. Многообразие этих процессов обуславливает индивидуальную особенность поведения пены в конкретных условиях пеногашения. В зависимости от природы пенообразующего раствора (ПОР), пенообразователя и стабилизатора состав и характер поведения пеногасителей могут быть различными. Существенное влияние на поведение пены оказывают условия пеногашения (статические и динамические пены, скорость образования и время существования пены, температура и концентрация взаимодействующих компонентов). Способы применения пеногасителя также могут быть различными. Пеногаситель может быть введен в ПОР до образования пены и в уже образовавшуюся пену. Достижимый результат пеногашения может быть кратковременным, разовым, продолжительным. Несмотря на большой объем проведенных исследований, выбор пеногасителя и условия его применения все еще несут сугубо эмпирический характер.

В промышленности применяются пеногасители пяти типов (классов), отличающихся по механизму действия, по способу и условиям применения, по скорости и длительности действия: I - растворители, II - пластификаторы, III - вытеснители, IV - дефектообразователи и V - поглотители.

I. Пеногасители - растворители адсорбционной пленки пены. Это обычно низкомолекулярные органические растворители с ограниченной или полной растворимостью в ПОР и хорошо растворяющие пенообразующие поверхностно-активные вещества (ПАВ) и стабилизатор пены. Такие пеногасители вводятся в уже образовавшуюся пену в динамических или статических условиях обычно в виде тонко распыленной жидкости с помощью форсунок или дождевальных оросителей. Это наиболее быстро действующий класс пеногасителей. После первичного разрушения пены в результате растворения пеногасителя в ПОР пенообразование нарастает и иногда доходит до первоначального уровня. Поэтому они пригодны для разового пеногашения и обычно применяются для разрушения статических,

«стоячих» пен. Они могут быть применены в качестве антипенных присадок для предотвращения пенообразования. Однако их эффективность в этом случае существенно ниже, чем при гашении уже образовавшихся пен и зависит, в основном, от растворимости в ПОР.

**II. Пеногасители - пластификаторы** адсорбционной пленки стабилизатора пены. Пеногасителями этого класса являются вещества, снижающие действие стабилизатора пены путем внедрения молекул в адсорбционный слой на границе раздела фаз. Они не растворимы в ПОР и ограниченно растворяют адсорбционную пленку пены. При низких концентрациях они являются пластификаторами пенообразователя и стабилизатора пены. Главный способ транспортировки молекул пеногасителя-пластификатора является растекание по пенной поверхности. Они обладают также довольно сильной подвижностью молекул в ПОР и, соответственно, высоким коэффициентом диффузии. Поэтому такие пеногасители эффективно действуют и при введении в уже образующуюся пену, и при введении в ПОР до образования пены. В последнем случае такие пластификаторы предотвращают пенообразование в начальной его стадии и называются антипенными присадками или антивспенивателями.

Значительной особенностью пеногасителей-пластификаторов является их способность растекаться как по пенной поверхности, так и по поверхности чистого ПОР. Благодаря этому этот класс пеногасителей является универсальным. Такие пеногасители способны разрушать пену, как в динамических, так и в статических условиях. Кроме того, они способны ингибировать пенообразование. Однако, следует отметить, что эффективность их действия в различных условиях различна. Наиболее эффективно действуют пеногасители-пластификаторы при гашении динамических пен.

**III. Пеногасители-вытеснители.** Пеногасители этого класса, характеризуются тем, что они не растворимы в ПОР и ограниченно растворяют пенообразующий ПАВ и стабилизатор пены.

Эффективность действия таких пеногасителей определяется следующими факторами: высокой поверхностной активностью, высокими коэффициентами диффузии и пластифицирующей способностью по отношению к межфазному слою. Такими свойствами обладают кремнеорганические жидкости, фтороводороды и другие вещества с низким коэффициентом поверхностного натяжения. Они могут быть отнесены к нерастворимым ПАВ. Поверхностная активность таких веществ начинает проявляться только при определенной степени насыщения поверхности, т.е. при некотором частичном блоки-

ровании поверхностного слоя, в отличие от растворимых ПАВ.

Пеногасители-вытеснители эффективны при их использовании в качестве ингибитора пенообразования и при гашении статических пен. В динамических условиях их эффективность резко уменьшается. По-видимому, это связано с образованием малостойких эмульсий пеногасителя в ПОР и, в результате этого, уменьшением их концентрации на поверхности пены. Гомогенное введение силиконовой жидкости в систему для пеногашения менее эффективно, чем гетерогенное. Силиконовые жидкости являются хорошими антивспенивателями и пеногасителями «стоячих» пен как в водах, так и в углеводородных системах. Однако, здесь важное значение имеет природа пенообразующего ПАВ.

**IV. Пеногасители-дефектообразователи** в пенной пленке. Они представляют собой эмульсии или суспензии с размером частиц, соизмерительными с толщиной пенной пленки. Это многокомпонентные системы, обычно содержащие твердые частицы (азросил, тальк, мел, крахмал и др.), смоченные жидкостями с низким поверхностным натяжением (полиметилсилоксаны, фторированные высокомолекулярные соединения, углеводородные каучуки и др.). Они представляют собой также эмульсии, стабилизированные, как правило, низкомолекулярными ПАВ.

Механизм действия пеногасителей-дефектообразователей основан на застревании частиц эмульсии внутри пленок пенных ячеек или в каналах Плато-Гиббса, препятствующих утончению и создающих разупрочненные участки, легко разрушающиеся при растягивании пленки. Теоретически концентрация пеногасителя должна быть такой, чтобы число частиц эмульсии было соизмеримо с числом образующихся газовых пузырьков на ранней стадии перехода газовой эмульсии в пену.

Наполненные минеральными веществами силиконовые эмульсии нашли применение в газовой промышленности для пеногашения в абсорберах при аминной очистке газа от сероводорода и диоксида углерода. Благодаря введению минеральных частиц размеры дисперсной фазы достигают 20 мкм. Это резко повышает эффективность пеногасителя и способствует разрушению пены на ранних стадиях ее образования. Такие пеногасители применяют в виде разбавленных эмульсий и суспензий. Низкомолекулярные ПАВ, используемые в этих эмульсиях для диспергирования и стабилизации, являются полезными компонентами пеногасителя, повышающими скорость пеногашения. Они обычно работают по 1 и 3 механизмам пеногаше-



ния.

Для пеногашения при аминовой очистке были рекомендованы пеногасители *КЭ-10-12 (21-2А)* и *КЭ-10-21*, представляющие водную 30% эмульсию *ПМС-1000А* стабилизированную 2% сольвара или препарата *ОС-2*, а также жидкость *КЭ-10-34*.

**V. Пеногасители-поглотители стабилизатора пены.** Это жидкости, имеющие отрицательный коэффициент растекания по ПОР, но растворяющие стабилизатор пены. Такие жидкости не растекаются по пенной поверхности, они собираются на поверхности жидкой фазы в виде линзы. При достаточно высоком значении когезии и средних значениях вязкости такая линза перемещается внутри динамической пены, интенсивно контактируя с ее поверхностью. При этом происходит десорбция ПАВ и стабилизаторов пены с пенной поверхности и десорбция на поверхности линз. Оттуда за счет диффузии они проникают вглубь частиц пеногасителя. Кроме того, линзы пеногасителя, перемещаясь вверх и вниз по пенной поверхности, частично механически разрушают пену.

Взаимодействие пенной поверхности с поверхностью линзы происходит при непосредственном контакте и поэтому эффективность пеногасителей такого типа проявляется при относительно высоких концентрациях (1-2 %).

Они эффективны только при гашении динамических пен. Скорость действия таких пеногасителей низка, но срок их действия очень большой. При непрерывном введении чистого и выводе отработанного пеногасителя (например, путем отстаивания рециркулирующих ПОР) можно очищать ПОР от стабилизаторов пены. Это важное достоинство пеногасителей-поглотителей. Существенным недостатком таких пеногасителей является их непригодность для гашения пены в статических условиях.

В заключение о механизмах пеногашения следует отметить, что различные типы (классы) пеногасителей могут быть использованы с учетом гидродинамических условий пеногашения и химической природы стабилизатора пены. На практике, возможно, реализовать одновременно несколько механизмов пеногашения. Поэтому в последнее время широко применяются композиционные пеногасители.



## 5.2. Абсорбция углекислоты аминами.

### Скорость абсорбции $\text{CO}_2$ растворами этаноламинов.

Метод поглощения  $\text{CO}_2$  водными растворами моноэтанолами-на относится к типу процессов, где абсорбция сопровождается быстрой химической реакцией в жидкой фазе. Эффективность любого абсорбционного процесса характеризуется величиной коэффициен-та абсорбции.

Коэффициент абсорбции рассчитывается по следующему урав-нению:

$$K_s = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{нас.}} \cdot P_{\text{ср.лог.}}} \cdot \left[ \frac{\text{м}^3}{\text{м}^3 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}} \right], \quad (5.21)$$

где

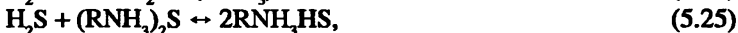
$V_{\text{CO}_2}$  - объем  $\text{CO}_2$ , поглощенного в абсорбере,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;

$V_{\text{нас.}}$  - объем насадки,  $\text{м}^3$ ;

$P_{\text{ср.лог.}}$  - среднелогарифмическое значение движущей силы абсор-бции, атм.

На коэффициент абсорбции наибольшее влияние оказывает степень превращения моноэтаноламина в карбонат, скорость исте-чения жидкости и концентрация растворов. Увеличение скорости движения жидкости вызывает возрастание  $K_s$ . Изменение степени превращения МЭА в карбонат очень сильно влияет на значение ко-эффициента абсорбции. Изменение скорости газа не оказывает за-метного влияния на коэффициент абсорбции  $K_s$ , рассчитанного по составу газа. Все эти факторы указывают на то, что процесс абсорб-ции в данном случае определяется, главным образом, сопротивлени-ем жидкостной пленки. Но коэффициент абсорбции рассчитывают по газовой фазе, потому что существующие методы расчета по жид-костной фазе применимы только к простой абсорбции и мало при-годны для случая абсорбции с одновременно протекающей химичес-кой реакцией. Кроме того, основной целью данного процесса явля-ется снижение  $\text{CO}_2$  в газе, поэтому применение коэффициента, рас-считанного по концентрациям  $\text{CO}_2$  в газе на входе и выходе из аб-сорбера для фактических целей более целесообразно.

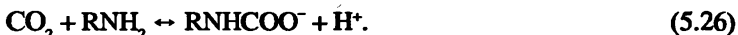
При взаимодействии  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  с этаноламинами протекают следующие реакции:



где  $\text{R} - \text{HOCH}_2\text{CH}_2 \cdot$ .

Уравнения (5.22-5.25) - упрощенная суммарная схема поглощения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  этаноламинами, конечными продуктами взаимодействия которых являются карбонаты и гидрокарбонаты, сульфиды и гидросульфиды этаноламина [5].

При сравнительно небольших степенях карбонизации ( $\alpha < 0,5$  моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА) диоксид углерода реагирует с МЭА главным образом с образованием замещенной карбаминовой кислоты:



В водном растворе МЭА мгновенно устанавливается равновесие:



В результате образуется карбамат моноэтаноламмония:



Суммарную реакцию взаимодействия  $\text{CO}_2$  с МЭА по карбаматному механизму можно записать в виде:



где  $j$  - степень диссоциации карбаминовой кислоты.

При полной диссоциации карбаминовой кислоты  $1 + j = 2$ , при ее частичной диссоциации  $1 < (1 + j) < 2$ . Поскольку карбаминовая кислота диссоциирует практически полностью, то при  $j < 0,5$  на 1 моль  $\text{CO}_2$  расходуется 2 моля МЭА. Следовательно, общий стехиометри-

ческий коэффициент  $n$  равен двум. Концентрация активного (свободного) амина  $c_{\text{ж}}$  может быть рассчитана по уравнению:

$$c_{\text{ж}} = c_{\text{ж},0} \cdot (1 - n \cdot \alpha),$$

где  $c_{\text{ж},0}$  - концентрация МЭА в растворе, моль/дм<sup>3</sup>.

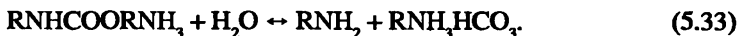
Диоксид углерода вступает также в реакцию с ионами  $\text{OH}^-$  [5]:



При значении  $\text{pH} \sim 8-9$  существенную роль играет реакция:



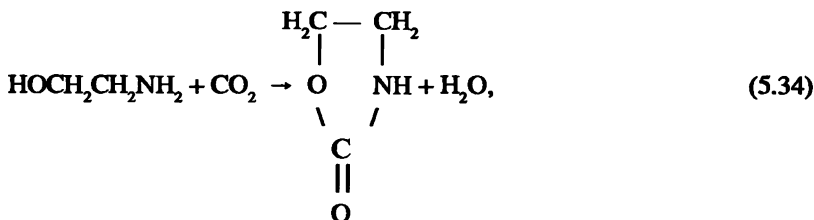
Карбаматы этаноламинов нестойки, причем наиболее быстрое и полное разложение достигается в кислом или сильнощелочном растворе. В слабощелочном растворе разложение протекает с образованием гидрокарбоната аммония сравнительно медленно:



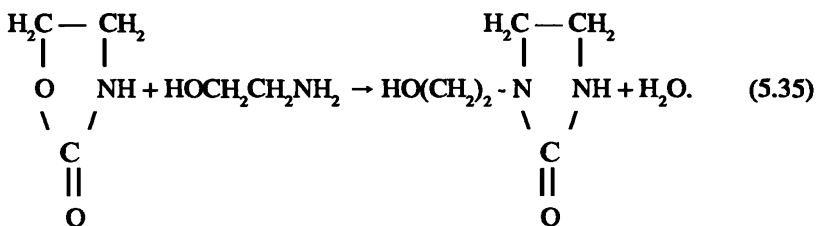
В промышленных условиях при поглощении  $\text{CO}_2$  из конвертированного газа растворами МЭА ( $2,5 \div 3,3$  моль/дм<sup>3</sup>) под давлением  $2,45 \div 2,94$  МПа можно достичь степени карбонизации раствора  $\alpha = 0,65 \div 0,7$  моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА [5].

### Побочные реакции этаноламинов.

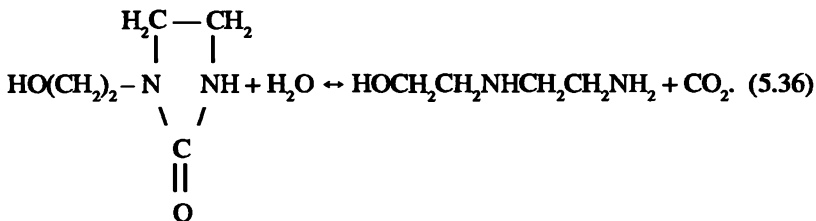
При повышенных температурах возможно взаимодействие МЭА с  $\text{CO}_2$  с образованием нерегенерируемых продуктов. На первой стадии взаимодействия образуется оксазолидон-2:



который на второй стадии процесса реагирует с молекулой МЭА с образованием N-(2-оксиэтил)-имидазолидона-2:



Имидазолидон не вызывает коррозии, но, имея высокую температуру плавления, может забивать аппаратуру. На третьей стадии происходит гидролиз имидазолидона с образованием N-(2-оксиэтил)этилендиамина:



Последний может реагировать с  $\text{CO}_2$  с образованием других соединений [5].

В рабочих условиях ( $C_{\text{МЭА}} = 1,7 \div 3,3$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{CO}_2} = 0,5 \div 1,7$  моль/дм<sup>3</sup>,  $t_{\text{ф}} = 90 \div 110$  °С) скорость накопления примесей в растворе составляет от  $2,7 \cdot 10^{-6}$  до  $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>·ч. На действующих установках МЭА-очистки скорость накопления примесей в аналогичных условиях составляет  $6,8 \cdot 10^{-5}$  -  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>·ч.

Скорость накопления примесей в растворе может увеличиваться при наличии в растворе примесей ДЭА и ТЭА. Протекание побочных реакций МЭА с  $\text{CO}_2$  приводит не только к потерям МЭА, но и к накоплению труднорастворимых примесей (смола), которые забивают и корродируют оборудование, к ухудшению очистки и к увеличению расхода тепла. Поэтому необходимы меры для вывода из системы продуктов побочных реакций (разгонка раствора в смоловыделителе, фильтрация) [5].

## **Влияние концентрации и температуры этаноламинов.**

С повышением концентрации этаноламинов значение коэффициента абсорбции растет и проходит через максимум. Выбор концентрации рабочего раствора определяется не только величиной, заложенной в проект цеха или отделения, но и практическими результатами. Зачастую увеличение концентрации рабочего раствора МЭА лимитируется коррозией цехового оборудования.

Коэффициент массообмена, а, следовательно, и эффективность абсорбции  $\text{CO}_2$  раствором моноэтаноламина, зависит также и от температуры раствора МЭА, поступающего на абсорбер.

При повышении температуры от 25 до 50 °C значение  $K$  увеличивается. Дальнейшее повышение температуры от 50 до 75 °C вызывает незначительное увеличение коэффициента абсорбции [6]. Влияние температуры раствора, поступающего на абсорбер, на эффективность абсорбции исследовалось также и на промышленном скруббере [7]. Исследование проводилось в интервале температур 29÷32; 35÷37; 39÷43 и 46÷48 °C.

Средние значения коэффициентов абсорбции в указанных интервалах температур соответственно равны 214, 235, 241 и 204  $\text{м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$ . Все же несмотря на то, что при температуре 39÷43 °C коэффициент абсорбции имеет наибольшее значение, в целях экономии моноэтаноламина процесс вели при возможно более низкой температуре орошающего раствора, чтобы снизить концентрацию паров МЭА в очищаемом газе.

## **Влияние содержания смол в растворе МЭА на поглотительную способность раствора.**

На эффективность процесса абсорбции очень сильное влияние оказывают смолы, накапливающиеся в рабочем растворе моноэтаноламина, снижая его поглотительную способность.

В лабораторных условиях [7] на установке по определению фазовых равновесий была определена поглотительная способность рабочего раствора МЭА до и после вакуумной разгонки.

Содержание смол в рабочем растворе МЭА до разгонки составляло ~25 г/дм<sup>3</sup>. Проведенные опыты показали, что емкость очищенного раствора примерно на 20 % превышает емкость рабочего раствора до разгонки. Следовательно, одним из путей повышения производительности МЭА-очистки является осуществление вакуум-

разгонки раствора или разгонки раствора под давлением в кубе регенераторов.

### **Влияние температуры и диоксида углерода на превращения рабочего раствора МЭА в процессе очистки газа.**

В процессе очистки рабочий раствор МЭА претерпевает ряд превращений. Выяснение влияния различных факторов на процесс превращения моноэтаноламина в растворах, содержащих и не содержащих  $\text{CO}_2$ , изучены в работе [8]. Исследования проводили в запаянных стеклянных ампулах, содержащих 10÷15 мл исходного раствора моноэтаноламина. Диаметр ампул 17÷18 мм, длина - 170 мм. Ампулы помещали в алюминиевый блок, предварительно нагретый до заданной температуры. Блок был помещен в электрическую печь, температуру в которой поддерживали с помощью реостата с точностью до  $\pm 2/3$  °С. После нагревания при заданной температуре, в течение определенного времени, ампулы вынимали из печи и раствор анализировали. Испытания проводили в интервале температур 120÷200 °С; содержание  $\text{CO}_2$  в растворах изменяли от 0,17 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА до 0,57 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА.

#### **Исследование термической устойчивости растворов МЭА, не содержащих $\text{CO}_2$ .**

Результаты испытаний приведены в табл.5.1. Опытты проводили при температурах 120 и 200 °С, время испытания 50÷120 часов, концентрация МЭА – 20÷58 %.

Из табл. 5.1 видно, что изменение концентрации МЭА после опыта очень незначительно и находится в пределах точности анализа. Следовательно, в отсутствии  $\text{CO}_2$  моноэтаноламин является термически устойчивым в исследованном интервале температур и концентрации амина в растворе.

#### **Влияние температуры на степень превращения моноэтаноламина в растворах, содержащих $\text{CO}_2$ .**

При нагревании 20 % раствора моноэтаноламина, содержащего 0,364 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА, в течение 8 часов при температуре 120 °С превращение МЭА не наблюдалось. Поэтому все дальнейшие опыты велись при температуре 150, 180 и 200 °С. Результаты испы-

**Таблица 5.1 Влияние температуры на степень превращения МЭА в растворах, не содержащих  $\text{CO}_2$ .**

№ п/п	Темпе- ра- тура, °C	Время, ч	Концентрация МЭА, %		Степень пре- вращения МЭА, %
			до нагревания	после нагревания	
1	120	50	20,10	20,00	0,50
2	120	100	20,10	19,95	0,75
3	200	50	21,06	21,05	0,05
4	200	120	21,06	20,90	0,76
5	200	50	58,20	58,05	0,26
6	200	70	58,20	58,00	0,34

таний показаны на рис.5.1 и в табл.5.2.

Из рис. 5.1 видно, что при всех исследованных концентрациях  $\text{CO}_2$  в растворе с увеличением температуры степень превращения МЭА возрастает. Так при концентрации  $\text{CO}_2$  в исходном растворе 0,16 моль  $\text{CO}_2$ /моль амина степень превращения с увеличением температуры от 150 до 200 °C увеличивается с 3,0 до 21,6 %, т.е. в 7 раз, а при 0,28; 0,49; 0,55 моль  $\text{CO}_2$ /моль амина и тех же температурах в 10-11 раз.

#### **Влияние концентрации $\text{CO}_2$ в растворе на степень превращения МЭА.**

20% растворы МЭА, предварительно насыщенные  $\text{CO}_2$  до концентрации от 0,16 до 0,57 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА, подвергали нагреванию в течение 8 часов при температурах 150, 180 и 200 °C. Из табл.5.3 и рис.5.2 видно, что при всех исследованных температурах с увеличением концентрации  $\text{CO}_2$  в исходном растворе от 0,16 до 0,52 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА степень превращения моноэтаноламина увеличивается.

Доказательство того, что превращение моноэтаноламина происходит именно в результате взаимодействия МЭА с  $\text{CO}_2$  является то, что при увеличении  $\text{CO}_2$  в исходном растворе (от 0,5 моля и выше) убыль аминов в растворе после опыта становится больше, чем убыль  $\text{CO}_2$  (соотношение моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА после опыта в этом случае становится больше, чем в исходных растворах).

Таблица 5.2 Влияние температуры на степень превращения  
МЭА в растворах, содержащих  $\text{CO}_2$ .

Концентрация $\text{CO}_2$ в исходном растворе, моль $\text{CO}_2$ /моль МЭА	Температура опыта, °C	Степень превращения МЭА, %
0,16	150	3,0
	180	6,7
	200	21,6
0,28	150	3,2
	180	13,5
	200	35,2
0,52	150	4,7
	180	23,6
	200	54,3
0,55	150	2,9
	180	22,0
	200	44,0

#### Регенерация рабочего раствора моноэтаноламина.

В процессе моноэтаноламиновой очистки газов от  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  образуются карбонаты, бикарбонаты, сульфиды и бисульфиды, в результате чего снижается абсорбционная способность раствора МЭА. Для восстановления поглотительной способности рабочего раствора его подвергают регенерации. В любом абсорбционном процессе очистки газов значительная часть расхода энергии приходится на долю регенерации отработанного раствора.

Расход энергии зависит от поглотительной способности растворителя и от условий его регенерации. Для каждого процесса должна существовать оптимальная степень регенерации, обеспечивающая минимальный расход энергии. В себестоимости очистки газа от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  раствором моноэтаноламина доля затрат на пар, расходуемый на регенерацию раствора, составляет около 60 % и в значительной степени зависит от разности температур ( $\Delta t$ ), поступающего на регенерацию и регенерированного раствора, т.е. от степени рекуперации тепла в теплообменниках [9].

Потребляемое количество пара зависит от температуры, достигаемой в теплообменниках, и от требуемой степени регенерации. Об-



Таблица 5.3 Зависимость степени превращения МЭА от концентрации  $\text{CO}_2$  в растворе при различных температурах.

Температура опыта, °C	Концентрация $\text{CO}_2$ в исходном растворе, моль $\text{CO}_2$ /моль МЭА	Степень превращения МЭА, %
150	0,16	3,0
	0,28	3,2
	0,52	4,7
	0,55	2,9
180	0,16	6,7
	0,28	13,5
	0,52	23,6
	0,55	22,0
200	0,16	21,6
	0,28	32,5
	0,52	54,3

щий расход тепла при регенерации раствора МЭА складывается из трех основных составляющих.

Первая из них  $g_x$  - теплота реакции разложения соединений  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  с моноэтаноламином. В условиях работы большинства установок  $g_{\text{хCO}_2} = 360$  ккал/кг  $\text{CO}_2$ ,  $g_{\text{хH}_2\text{S}} = 300$  ккал/кг  $\text{H}_2\text{S}$ , хотя  $g_{\text{хCO}_2}$  может колебаться в пределах  $430 \div 320$  ккал/кг  $\text{CO}_2$ . Чем глубже регенерация, тем больше значение  $g_x$ .

Вторая составляющая  $Q_{\text{нагр}}$  - расход тепла на нагрев раствора от температуры на выходе из теплообменника  $t_r$  до температуры низа регенератора  $t_1$ . Удельный расход тепла на нагрев раствора, отнесенный к 1 м<sup>3</sup> поглощенного в абсорбере и выделенного в регенераторе диоксида углерода, равен:

$$g_{\text{нагр}} = \frac{Q_{\text{нагрев}}}{V_{\text{CO}_2}} = \frac{L \cdot C_p \cdot \Delta t}{L \cdot (x_2 - x_1)} = \frac{C_p \cdot \Delta t}{x_2 - x_1}, \quad (5.37)$$

где

$V_{\text{CO}_2}$  - объем поглощенной  $\text{CO}_2$ , м<sup>3</sup>;

$L$  - расход раствора, м<sup>3</sup>;

$C_p$  - теплоемкость раствора, ккал/м<sup>3</sup>·град;

$\Delta t = t_1 - t_r$ , °C;

$x_1$  и  $x_2$  - концентрация  $\text{CO}_2$ , соответственно, в регенерированном и насыщенном растворах,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ .

Чрезмерное повышение величины  $t_r$  приводит к увеличению температуры в верхней части регенератора  $t_2$  и, следовательно, к увеличению концентрации водяного пара в диоксиде углерода.

Оптимальная величина  $\Delta t$  близка к  $13 \div 20$  °С. Особенностью процесса моноэтаноламиновой очистки является невозможность произвольного изменения концентрации в газовой фазе паров воды; ее изменение должно сопровождаться при заданных  $P_{\text{общ}}$  и концентрации МЭА изменением температуры.

Третья составляющая  $g_{\text{отд}}$  - тепло, расходуемое на образование пара, идущего на отдувку  $\text{CO}_2$  из регенератора.

Расчет  $g_{\text{отд}}$  может быть произведен непосредственно по экспериментальным данным с помощью уравнения:

$$g_{\text{отд}} = r \cdot \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{общ}} - P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (5.38)$$

где

$r$  – теплота испарения, ккал на  $1 \text{ м}^3$  водяного пара;

$P_{\text{CO}_2}$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  – соответственно, равновесное давление  $\text{CO}_2$  и упругость паров воды над раствором МЭА.

$P_{\text{общ}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$

Если в системе с физической абсорбцией для регенерации раствора используется снижение давления, то при наличии химического взаимодействия регенерация может производиться путем повышения температуры регенерируемого раствора. Регенерация поглощенных растворов зависит от стабильности используемых веществ при нагревании. В отношении отдачи поглощенных  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  при нагревании наилучшими свойствами обладают растворы этаноламинов: они мало летучи и термически стойкие при температурах, имеющих место на стадии регенерации.

Этаноламины сходны по своим щелочным свойствам с аммиаком, производным которого они являются; с повышением температуры щелочность их понижается: так водный раствор моноэтаноламина при  $24$  °С имеет  $\text{pH} = 12,5$ , а при  $138$  °С  $\text{pH} = 7$ .

При нагревании отработанного раствора МЭА до  $105$  °С и выше амины теряют свои щелочные свойства и образовавшиеся сульфиды и карбонаты аминов диссоциируют с выделением из насыщенного раствора поглощенных  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . При регенерации растворов МЭА сероводород удаляется почти полностью;  $\text{CO}_2$  удаляется из

раствора труднее [10], т.к. диссоциация карбоната моноэтаноламина при температуре кипения и атмосферном давлении оказывается неполной (даже при значительном расходе пара).

Для более полной регенерации раствора, содержащего  $\text{CO}_2$ , необходимо вести ее под давлением до 3 атм, т.е. при повышенной температуре кипения раствора [10]. Это особенно важно при тонкой очистке газа от  $\text{CO}_2$  растворами моноэтаноламина, когда требуется, чтобы регенерированный раствор содержал возможно меньше  $\text{CO}_2$ . Показатели регенерации  $\text{CO}_2$  из растворов МЭА в зависимости от температуры и давления приведены в табл.5.4.

При совместной очистке газа от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  максимальное удаление  $\text{CO}_2$  при регенерации имеет большое значение, так как повышение упругости  $\text{H}_2\text{S}$  над раствором вследствие присутствия в нем карбоната препятствует достижению тонкой очистки газа от  $\text{H}_2\text{S}$ .

Степень разложения карбоната МЭА увеличивается с повышением температуры достаточно быстро, причем отрицательное действие увеличенного давления мало сказывается на десорбцию  $\text{CO}_2$ . При десорбции же  $\text{H}_2\text{S}$  одновременное повышение давления и температуры ухудшает условия выделения  $\text{H}_2\text{S}$ , т.к. диссоциация сульфида от увеличения парциального давления  $\text{H}_2\text{S}$  понижается в большей степени, чем увеличивается от повышения температуры. Поэтому  $\text{H}_2\text{S}$  может быть полнее отогнан при атмосферном давлении, чем при избыточном.

**Таблица 5.4 Зависимость регенерации  $\text{CO}_2$  из растворов МЭА от температуры и давления.**

Давление внизу регенератора, атм	Температура в регенераторе, °C	Содержание $\text{CO}_2$ в растворе, $\text{м}^3/\text{м}^3$		Выделено $\text{CO}_2$ , $\text{м}^3/\text{м}^3$	Концентрация МЭА в растворе, %
		в насыщенном	в регенерированном		
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

Полнота отгонки из раствора кислых газов имеет решающее значение для достижения в абсорбере высокой степени очистки газа.

Задача оптимизации процесса регенерации карбонизированного раствора моноэтаноламина сводится в основном к отысканию условий, обеспечивающих минимум затрат тепла и достаточную глубину регенерации. Температура раствора, подаваемого на регенерацию, может быть равна (или выше ее) температуре кипения, соответствующей давлению в верху регенератора. Минимальный расход тепла наблюдается, когда в верхнем сечении регенератора достигается состояние, близкое к равновесному.

Изменение давления процесса регенерации в интервале 0,17 ÷ 0,19 МПа [11,12] практически не влияет на процесс регенерации.

### **Сравнение показателей работы тарельчатых и насадочных регенераторов**

Как уже отмечалось насадочные скрубберы с относительно низкой нагрузкой по газу и жидкости нельзя считать оптимальными аппаратами для процесса массообмена. В последнее время в практике моноэтаноламиновой очистки находят применение тарельчатые регенераторы. Характеристика работы тарельчатого регенератора МЭА-очистки и сравнение его с насадочным регенератором даны в работе [11].

Зависимость содержания  $\text{CO}_2$  в регенерированном растворе как для насадочного регенератора (кривая 1), так и для тарельчатого (кривая 2 и 3) от температуры парогазовой смеси  $T_v$  дана на рис.5.3. Из рис.5.3 видно, что при одинаковой температуре ПГС значение  $x_p$  для тарельчатого регенератора меньше, чем для насадочного. При постоянных значениях: содержания  $\text{CO}_2$  в насыщенном растворе МЭА ( $x$ ), числа теоретических тарелок или единиц переноса ( $n$ ) и давлении регенерации движущая сила процесса определяется величиной  $T_v$ . Таким образом, снижение  $\text{CO}_2$  в регенерированном растворе обусловлено ростом движущей силы. Движущая сила процесса регенерации и расход тепла могут быть значительно снижены при увеличении числа тарелок. Увеличение числа тарелок способствует снижению  $x$  при равных значениях  $T_v$  (рис.5.3) и позволяет вести процесс при меньших затратах тепла [11, 12].

Таким образом, решению задачи оптимизации процесса регенерации должен предшествовать расчет, связывающий значения  $x_p$  с  $n$ .

Большая глубина регенерации, обеспечиваемая тарельчатым регенератором при равных температурах верха, объясняется большей разделяющей способностью тарельчатого регенератора по сравнению с насадочным. В табл.5.5 сопоставлены показатели работы тарельчатого и насадочного регенераторов.

**Таблица 5.5 Показатели работы тарельчатого и насадочного регенераторов.**

**Условия регенерации:**

- концентрация МЭА - 15 % вес;
- содержание  $\text{CO}_2$  в насыщенном растворе 0,45 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА;
- $g_{\text{н}}' = 26,6 \cdot 10^3$  ккал на 1 м<sup>3</sup> раствора - затраты тепла на компенсацию недорекуперации;
- $T_p - T_{\text{н}} = 30^\circ\text{C}$  - разность между температурами растворов регенерированного и поступающего на регенерацию.

Нагрузка на регенератор, м <sup>3</sup> /с	Температура парогазовой смеси, К	Содержание $\text{CO}_2$ в регенерированном растворе МЭА, моль $\text{CO}_2$ /моль МЭА	Количество выделившегося $\text{CO}_2$ , м <sup>3</sup> $\text{CO}_2$ /м <sup>3</sup> раствора	Удельные затраты тепла на недорекуперацию, ккал/кг $\text{CO}_2$
<b>ТАРЕЛЬЧАТЫЙ РЕГЕНЕРАТОР</b>				
0,139	375	0,10	19,3	700
	373	0,11	18,7	720
	363	0,13	18,2	743
1	2	3	4	5
<b>НАСАДОЧНЫЙ РЕГЕНЕРАТОР С НОВОЙ НАСАДКОЙ</b>				
0,055	375	0,14	19,0	791
	373	0,15	16,6	815
	363	0,20	13,8	975
<b>НАСАДОЧНЫЙ РЕГЕНЕРАТОР ПОСЛЕ ГОДА ЭКСПЛУАТАЦИИ</b>				
0,047	375	0,19	14,4	945
	373	0,20	13,8	975
	363	0,25	11,1	1220

Преимущества тарельчатого регенератора совершенно очевидны. Затраты тепла на компенсацию недорекуперации в теплообменнике в случае тарельчатого регенератора на  $90 \div 230$  ккал/кг  $\text{CO}_2$  мень-

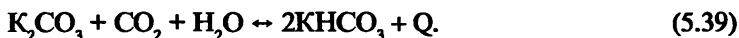
ше, чем для регенератора с новой насадкой и на 245÷470 ккал/кг CO<sub>2</sub> меньше, чем для насадочного абсорбера после года эксплуатации. Необходимо учесть, что снижение расхода тепла было достигнуто только за счет повышения разделяющей способности тарельчатого регенератора. Не исчерпывается еще возможность снижения расхода тепла путем уменьшения недорекуперации в теплообменниках.

Тарельчатые регенераторы имеют значительно меньшее гидравлическое сопротивление, чем насадочные [7].

### **Очистка газов от диоксида углерода раствором поташа.**

Водные растворы поташа (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) широко применяются в промышленности для очистки газов от диоксида углерода.

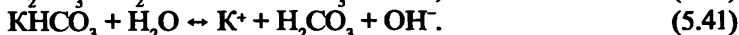
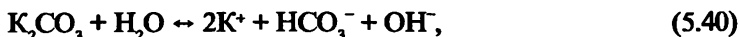
Взаимодействие K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub> при абсорбции диоксида углерода протекает по реакции [5]:



Максимальная концентрация поташа в рабочем растворе выбирается таким образом, чтобы степень превращения карбоната была на 10÷20 % ниже величины, при которой начинает выпадать осадок.

Добавление диэтаноламина (ДЭА) в поташный раствор позволяет значительно снизить равновесное значение CO<sub>2</sub> над раствором при малых степенях его карбонизации (в условиях верха абсорбера), т.е. достичь более тонкой очистки, а также увеличить скорость абсорбции CO<sub>2</sub> горячим раствором карбоната калия в 1,5÷2 раза по сравнению с чистым раствором K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при высоких степенях карбонизации раствора (т.е. в условиях низа абсорбера).

В процессе электролитической диссоциации K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и KHCO<sub>3</sub> протекают следующие реакции:



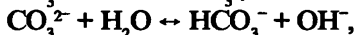
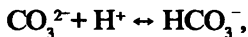
Первая ступень гидролиза характеризуется равновесием между ионами CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, а вторая - равновесием между ионами HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и молекулами H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. При поглощении протекают две основные реакции:



Реакция (5.42) в щелочных растворах сопровождается быстрой диссоциацией угольной кислоты:

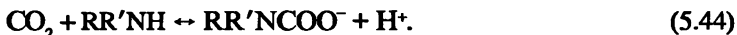


Другие реакции:



можно рассматривать как мгновенные и не влияющие на скорость абсорбции.

Активирующая роль аминов (ДЭА) сводится к тому, что они быстро взаимодействуют с  $\text{CO}_2$  с образованием карбаминных кислот и тем самым способствуют переносу  $\text{CO}_2$  с поверхности в объем жидкости. Даже незначительная общая концентрация амина (~1 %) обеспечивает наличие значительного количества свободного амина, способного вступить во взаимодействие с  $\text{CO}_2$  по реакции:



При взаимодействии карбамина с поташом происходит регенерация аминопроизводных с образованием гидрокарбоната.

### Очистка синтез-газа.

#### Принципы технологии очистки конвертированного газа - процесс «Карсол»

Поток неочищенного синтез-газа выходит из сепаратора неочищенного газа поз.102-F (рис.1.5) и поступает в нижние кубы абсорберов поз.101-ЕА/ЕВ, где проходит через распределитель и затем вверх через 6 слоев насадки из керамических седел «Инталокс». Направленный вверх поток газа находится в тесном контакте с направленным вниз потоком «полубедного», а затем и «бедного» раствора «Карсол», который абсорбирует  $\text{CO}_2$ . По мере прохождения через абсорберы поз.101-ЕА/ЕВ очищенный от диоксида углерода поток поступает в сепаратор очищенного газа поз.103-F (рис.1.5), где про-

исходит отделение унесенной влаги для того, чтобы она не попадала на теплообменник поз.136-С и метанатор поз.106-Д.

Очистка конвертированного синтез-газа от  $\text{CO}_2$  происходит двумя стадиями абсорбции с применением раствора «Карсол». В нижней секции абсорбера частично регенерированный и охлажденный раствор «Карсол» (полученный из верхней секции регенераторов поз.102-ЕА/ЕВ) применяется для удаления из направленного вверх потока газа большей части  $\text{CO}_2$ , что доводит содержание  $\text{CO}_2$  в газе от 17,0 % об. до 1,7 % об. Полностью регенерированный раствор (из нижних кубов регенераторов) охлаждается до 70 °С и направляется в верхнюю секцию абсорберов (рис.1.5) для завершения операции очистки газа, доводя содержание  $\text{CO}_2$  с 1,7 % об. до 0,1 % об. в пересчете на сухой газ.

В нижних кубах абсорберов собирается насыщенный диоксидом углерода раствор, который через клапаны регуляторов уровня и через гидравлические турбины поз.107-ЈАНТ и поз.107-ЈВНТ выдается в регенераторы поз.102-ЕА/ЕВ. Гидравлические турбины компенсируют часть энергии (около 50 %), необходимой для питания электроприводов насосов «полубедного» раствора.

При поступлении раствора в верхнюю секцию регенераторов происходит мгновенное выделение значительного количества  $\text{CO}_2$  за счет понижения давления. Остаточный диоксид углерода удаляется из идущего вниз раствора встречной парогазовой смесью, получаемой нагреванием раствора «Карсол» в газовых кипятыльниках поз.105-СА/СВ и паровых кипятыльниках поз.111-СА/СВ (рис.1.4).

Раствор в верхней части регенератора стекает вниз, проходя через три слоя керамической насадки из седел «Инталокс». Из кубов верхних секций регенераторов отбирается «полубедный» раствор и поступает на насосы «полубедного» раствора поз.107-ЈА/ЈВ. Раствор насосами прокачивается через воздушные холодильники поз.143-СА/СВ и поступает на орошение нижних секций абсорберов поз.101-ЕА/ЕВ. Расходы на каждый абсорбер регулируются, уровень в кубах верхних секций регенераторов также регулируется.

Из кубов верхних секций регенераторов часть раствора по переливным трубопроводам поступает в нижние секции регенераторов. Раствор проходит один слой керамической насадки из седел «Инталокс» и стекает в нижние кубы регенераторов. С глухой тарелки раствор поступает на подогрев в газовые кипятыльники поз.105-СА/СВ и паровые кипятыльники поз.111-СА/СВ.

Раствор в кипятыльниках подогревается до 119 °С и возвращается под глухую тарелку регенератора. Диоксид углерода и пары во-



ды движутся снизу вверх, по пути дополнительно удаляя  $\text{CO}_2$  из раствора.

Потоки горячего «бедного» раствора из обоих регенераторов соединяются и проходят через теплообменник «бедного» раствора поз.107-С (трубная сторона), где происходит их охлаждение теплообменом с деминерализованной водой до  $95^\circ\text{C}$ , после чего через регуляторы расхода раствор насосами «бедного» раствора поз.106-Ж/А подается на орошение верхних секций абсорберов поз.101-ЕА/ЕВ (рис.5.4), проходя перед этим через холодильник «бедного» раствора поз.108-С, где охлаждается до  $70^\circ\text{C}$ .

Удаленный из раствора пар и  $\text{CO}_2$  проходят вверх по регенератору, в то время как вниз по регенератору проходит поток «богатого» раствора. Подачей тепла добиваются необходимой степени регенерации раствора. Для проведения процесса абсорбции содержание  $\text{CO}_2$  в «полубедном» растворе должно содержать не более  $23,4 \text{ м}^3 \text{CO}_2/\text{м}^3$  раствора, для «бедного» раствора -  $14,2 \text{ м}^3 \text{CO}_2/\text{м}^3$  раствора и насыщенного раствора -  $45 \text{ м}^3 \text{CO}_2/\text{м}^3$  раствора.

В верху двух регенераторов при  $102^\circ\text{C}$  происходит мгновенное испарение  $\text{CO}_2$  и воды, которые соединяются в общий поток для охлаждения и конденсации паров в конденсаторе поз.110-С с воздушным охлаждением. При  $60^\circ\text{C}$  флегма собирается в сепараторе  $\text{CO}_2$  поз. 113-Ф и возвращается в цикл регенераторов. Охлажденный  $\text{CO}_2$  выдается потребителю.

Технологический газ из абсорберов поз. 101-ЕА/ЕВ с содержанием  $\text{CO}_2$  0,1 % об. проходит теплообменник синтез-газ/газ поз. 136-С (перед метанатором), подогреватель газа поз.104-С, где его температура повышается до  $316^\circ\text{C}$  и поступает в метанатор поз.106-Д. Температура газа на входе в метанатор регулируется байпасированием газа, поступающим в подогреватель поз.104-С. Технологический газ поступает в метанатор поз.106-Д сверху и проходит вниз через слой никелевого катализатора, где происходит конверсия остаточных оксидов углерода в метан и воду. Экзотермическое тепло реакции повышает температуру газа на выходе из реактора до  $364^\circ\text{C}$ .

Метанатор рассчитан на конверсию 0,6 % об. СО и плюс 0,1 % об.  $\text{CO}_2$  (в пересчете на сухой газ). Любое незначительное увеличение содержания одного из оксидов вызывает резкий подъем температуры по слоям катализатора.

Очищенный синтез-газ выходит из метанатора, охлаждается в подогревателе питательной воды поз.114-С до  $143^\circ\text{C}$ , проходит воз-

душный холодильник поз.115-С, где охлаждается до 43 °С и с этой температурой поступает в сепаратор поз.104-Г на всасе компрессора синтез-газа (рис.6.1).

Процесс «Карсол» является технологическим процессом, разработанным бельгийской компанией «Карбошимик» для удаления  $\text{CO}_2$  из газовых потоков, содержащих  $\text{CO}_2$  в большом количестве.

Раствор состоит из 25 % углекислого калия, 1,9 % диэтанолamina и пятиокси ванадия в количестве 4000 ppm. В качестве активспенивателя в поташном растворе фирмой был предложен пеногаситель «Укон».

На Горловском ОАО «Концерн Стирол» проведены лабораторные испытания трибутилфосфата (ТБФ) в качестве добавки в раствор «Карсол» и исследования по определению влияния добавки ТБФ в раствор «Карсол» на вспениваемость, поглотительную способность и коррозионную активность раствора, используемого для очистки синтез-газа от диоксида углерода в производстве аммиака из природного газа [13].

Установлено, что трибутилфосфат может быть использован в качестве пеногасителя для раствора «Карсол» при добавке его в количестве 0,05 % вес. взамен дефицитного импортного пеногасителя «Укон». Добавка ТБФ в поташные растворы, содержащие 0,5÷1,5 % вес. диэтанолamina, улучшала поглотительные свойства поташных растворов при достижении полного пеногашения, по сравнению с растворами, в которые был добавлен пеногаситель «Укон» и снижала коррозионную активность поташных растворов. При добавлении в раствор «Карсол» 0,05 % ТБФ, с целью пеногашения взамен «Укона», установлена целесообразность снижения в поташном растворе добавки ДЭА - дорогостоящего и дефицитного сырья - с 1,9 до 0,5 % вес. По данной работе получено авторское свидетельство [14]. Предлагаемый способ позволяет предотвратить вспениваемость поглотительного раствора при повышении степени очистки на 0,6÷1,0 %. Отсутствие вспениваемости раствора позволяет уменьшить габариты оборудования для очистки либо увеличить нагрузку по газу.

Также проведены лабораторные исследования смеси монобутилового эфира полиоксизтиленполиоксипропиленгликоля (Лапрол) и ТБФ, содержащихся в равных количествах 0,05 % мас., в качестве пеногасителя для раствора «Карсол». По этой работе получен патент на изобретение [15].

В растворе «Карсол» диэтаноламин в системе выступает как активатор поташной очистки. Применение активатора, который сам по себе является хорошим абсорбентом по отношению к  $\text{CO}_2$ , позволяет снизить парциальное давление диоксида углерода над раствором и, кроме того, приводит к увеличению скорости абсорбции. Ускоряющее действие ДЭА невелико, но оно возрастает по мере повышения степени насыщения раствора, т.е. в условиях нижней части абсорбера, когда абсолютное значение коэффициента массопередачи мало. В условиях верхней части абсорбера, по всей вероятности, главную роль играет снижение парциального давления  $\text{CO}_2$  над раствором, т.е. обеспечивается возможность более тонкой очистки.

Возможно применение в растворах поташа в качестве активатора моноэтанолamina вместо диэтанолamina. На Горловском ОАО «Концерн Стирол» были проведены лабораторные и промышленные испытания применения МЭА как активатора вместо ДЭА. Поиск был направлен на определение приемлемых концентраций МЭА в системе «Карсол».

Для очистки конвертированного газа от диоксида углерода в агрегатах крупнотоннажного производства аммиака в соответствии с проектом инофирмы должен использоваться раствор «Карсол», содержащий 25÷28 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 1,9 % ДЭА и 0,4 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Дозировка 1,9 % диэтанолamina в поташный раствор предусмотрена для активации процесса абсорбции  $\text{CO}_2$ . Активатор очистки газа от  $\text{CO}_2$ , ДЭА сам по себе является хорошим абсорбентом относительно этого компонента.

Однако, ввиду частичного окисления ДЭА в процессе очистки газа и лимита на этот дорогостоящий, дефицитный продукт (на 1 тонну  $\text{NH}_3$  нормируется 0,026 кг ДЭА) в цехах не удастся достичь проектной величины, и фактическая концентрация ДЭА в растворе «Карсол» колеблется в пределах 0,9÷1,2 %.

С целью подбора более доступного и дешевого активатора в лабораторных условиях проведена работа по выяснению возможности использования моноэтанолamina вместо диэтанолamina в качестве активатора процесса очистки конвертированного газа от  $\text{CO}_2$ .

Необходимо учесть, что моноэтаноламин является хорошим химическим абсорбентом кислых газов, применяется для очистки технологических газов от  $\text{CO}_2$ , а стоимость его более чем в два раза ниже стоимости диэтанолamina.

Для выявления эффективности очистки газа от  $\text{CO}_2$  растворами «Карсол», активированными добавками МЭА или ДЭА, были

проведены исследования при температуре окружающей среды, атмосферном давлении, в статических условиях по абсорбенту и в динамических по газу.

Приготовленный из чистых веществ раствор «Карсол» по 100 мл заливали в два последовательно соединенных дрекселя и пропускали через него газ со скоростью 7 л/ч в течение 30 и 60 минут. Газовую смесь получали путем смешения 98 %  $\text{CO}_2$ , отобранного после сепаратора поз.113-F, и азота в 24 литровом аспираторе. В качестве запорной жидкости использовали насыщенный раствор  $\text{NaCl}$ . Содержание  $\text{CO}_2$  в газе до и после очистки определяли на хроматографе. Поглотительную способность раствора оценивали по степени очистки газа.

Результаты опытов 1-4 по очистке газа от диоксида углерода ( $\text{CO}_2$  16,8÷17,9 %) «полубедным» раствором «Карсол» состава 14,1 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 11,5 %  $\text{KHCO}_3$  с добавками 1; 1,5; 2 % ДЭА приведены в табл.5.6. Аналогичные опыты 5-8 с добавками МЭА в раствор поташа приведены в табл.5.7.

Определено, что введение 1 % ДЭА или МЭА в исходный поташный раствор приводит к увеличению степени очистки газа от  $\text{CO}_2$  от 12,81 до 28,58 и 27,3 %, соответственно, при пропускании его через раствор «Карсол» в течение 30 минут, т.е. добавка амина повышает поглотительную способность раствора в 2,2 раза.

Увеличение концентрации того и другого активатора до 1,5, а затем и до 2 %, приводит к дальнейшему росту поглотительной способности систем ДЭА - «Карсол» до 31,84 и 35,9 %, а МЭА - «Карсол» до 31,8 и 35,23 %, т.е. в обоих случаях очистка улучшается в 2,5÷2,8 раза по отношению к исходному неактивированному раствору.

Аналогичные данные получены и в случае барботирования газа через «полубедные» растворы «Карсол» в течение 60 минут.

Опыты 9-16 по очистке газа с низким, 1,69÷1,93 %, содержанием  $\text{CO}_2$  «бедным» раствором «Карсол» состава 22,21 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 2,65 %  $\text{KHCO}_3$ , а также активированным ДЭА или МЭА, представлены в табл. 5.8 и 5.9 .

Результаты их свидетельствуют о возрастании роли активирующего фактора при доочистке по сравнению с очисткой конвертированного газа. И в этом случае добавление лишь 1 % ДЭА увеличивает поглотительную способность исходного «бедного» раствора «Карсол» от 18,80 до 58,90 %, т.е. в 3,13 раза, при контактировании его с газом в течение 30 минут. При такой же дозировке МЭА

**Таблица 5.6** Результаты очистки газа от диоксида углерода «Полубедным» раствором «Карсол», приготовленным из чистых веществ, с добавками ДЭА при высокой концентрации  $\text{CO}_2$  в исходном газе.

Условия опыта:

Объем исследуемого раствора - 200 мл;

Скорость газа - 7 л/ч;

Температура - 20÷23 °С.

№	Исследуемый раствор	Содержание CO <sub>2</sub> , %			Степень очистки			Вспенивание			Коррозионная активность, мм/год
		в исходном газе	в газе после пропускания его через раствор в течение		газа после пропускания его через раствор в течение, %	высота пены, см	время оседания пены, с	время исчезновения пены, с			
			30 мин.	60 мин.					30 мин.	60 мин.	
1.	«Полубедный» раствор «Карсол» (1) состава: K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> =14,1% KHSO <sub>3</sub> =11,5 %	17,06	14,87	15,07	12,81	11,64	56	6	4	-	
2.	Раствор (1) + 1 % ДЭА	17,45	12,47	13,28	28,58	26,98	80	5	1,2	0,050	
3.	Раствор (1) + 1,5 % ДЭА	16,80	11,45	11,22	31,84	33,23	55	5	0,5	0,042	
4.	Раствор (1) + 2 % ДЭА	17,90	11,48	11,60	35,90	35,20	62	5	1,5	0,058	

В таблице приведены усредненные результаты трех опытов по каждому исследуемому раствору.

**Таблица 5.7** Результаты очистки газа от диоксида углерода «полубедным» раствором «Карсол», приготовленным из чистых веществ, с добавками МЭА при высокой концентрации  $\text{CO}_2$  в исходном газе.

Условия опыта: Объем исследуемого раствора - 200 мл;  
Скорость газа - 7 л/ч;  
Температура - 20÷23 °С.

№	Исследуемый раствор	Содержание CO <sub>2</sub> , %			Степень очистки			Вспенивание			Коррозионная активность, мм/год
		в исходном газе	в газе после пропускания его через раствор в течение		газа после пропускания его через раствор в течение, %	высота пен, см	время оседания пен, с	время исчезновения пузырьков, с			
			30 мин.	60 мин.					30 мин.	60 мин.	
5.	«Полубедный» раствор «Карсол» (I) состава: K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> =14,1% KНСО <sub>3</sub> =11,5 %	17,06	14,87	15,07		12,81	11,64	56	6	4	-
6.	Раствор (I) + 1 % МЭА	19,16	13,93	14,70		27,30	25,60	13	2	0,5	0,031
7.	Раствор (I) + 1,5 % МЭА	20,06	13,68	13,52		31,80	32,12	16	2	1,2	0,021
8.	Раствор (I) + 2 % МЭА	16,07	10,41	10,35		35,23	35,59	24	2	1,2	0,016

В таблице приведены усредненные результаты трех опытов по каждому исследуемому раствору.

Таблица 5.8 Результаты очистки газа с низким содержанием  $\text{CO}_2$  «бедным» раствором «Карсол» с различными добавками ДЭА

Условия опыта: Объем исследуемого раствора - 200 мл;  
 Скорость газа - 7 л/ч;  
 Температура - 20÷23 °С.

№	Исследуемый раствор	Содержание CO <sub>2</sub> , %			Степень очистки		Вспенивание			Коррозионная активность, мм/год
		в исходном газе	в газе после пропускания его через раствор в течение		газа после пропускания его через раствор в течение, %	высота пены, см	время оседания пены, с	время исчезновения пены, минут		
			30 мин.	60 мин.					30 мин.	
9.	«Бедный» раствор «Карсол» (1) состава: K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> =22,21% KHSO <sub>3</sub> =2,65 %	1,86	1,51	1,57	18,8	15,6	36	3	3	-
10.	“- + 1 % ДЭА	1,76	0,72	0,73	58,90	58,40	64	5	3	0,034
11.	“- + 1,5% ДЭА	1,79	0,54	0,60	69,90	66,40	60	7	3	0,030
12.	“- + 2 % ДЭА	1,93	0,46	0,49	76,30	73,70	-	-	-	-

В таблице приведены усредненные результаты трех опытов по каждому исследуемому раствору.

Таблица 5.9 Результаты очистки газа с низким содержанием  $\text{CO}_2$  «бедным» раствором «Карсол» с различными добавками МЭА.

Условия опыта: Объем исследуемого раствора - 200 мл;  
 Скорость газа - 7 л/ч;  
 Температура - 20 °С.

№	Исследуемый раствор	Содержание CO <sub>2</sub> , %			Степень очистки			Вспенивание			Коррозионная активность, мм/год
		в исходном газе	в газе после пропускания его через раствор в течение		газа после пропускания его через раствор в течение, %	высота пены, см	время оседания пены, с	время исчезновения пены, с			
			30 мин.	60 мин.					30 мин.	60 мин.	
13.	«Бедный» раствор «Карсол» (1) состава: K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> =22,21% KHCO <sub>3</sub> =2,65% %+ 1 % МЭА	1,69	0,87	0,91	48,90	46,20	16	3	2	0,020	
14.	“- + 1,5 % МЭА	1,83	0,73	0,78	60,30	58,40	18	3	2	0,019	
15.	“- + 2 % МЭА	1,79	0,54	0,49	69,70	72,60	21	3	2	0,016	
16.	“- + 1% МЭА + 1% ДЭА	1,80	0,46	0,46	75,40	73,40	36	4	2	0,018	

В таблице приведены усредненные результаты трех опытов по каждому исследуемому раствору



(1%) достигается степень очистки газа 48,9 % (т.е. на 10 % ниже, чем в случае с ДЭА), что приводит к повышению поглотительной способности исходного раствора в 2,6 раз.

Увеличение концентрации ДЭА до 1,5 и 2 % улучшает очистку газа от  $\text{CO}_2$  на 51 и 57,5 %, соответственно, по отношению к исходному раствору против 41,5 и 50,9 % при таких же дозировках МЭА. Таким образом, повышение концентрации МЭА так же, как и ДЭА, в «бедном» растворе «Карсол» приводит к возрастанию степени очистки газа от  $\text{CO}_2$ , но на 7÷10 % ниже, чем с последним. Поскольку в реальных промышленных условиях концентрация ДЭА в системе «Карсол» колеблется в пределах 1 %, то особый интерес представляло проведение лабораторных испытаний с введением 1 % МЭА в раствор «Карсол», уже активированный 1 % ДЭА (табл. 5.9, опыт 16). Как видно из табл. 5.9, такой раствор практически обеспечивает ту же степень очистки после 30 и 60 минутного контакта с газом, что и раствор «Карсол» с добавкой 2 % ДЭА.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что возможна как полная, так и частичная замена ДЭА на МЭА, что позволит при отсутствии дефицитного компонента довести концентрацию активатора в поташном растворе до проектного уровня (2 %), путем введения в него необходимого количества моноэтаноламина.

При этом эффективность очистки не ухудшается, а процесс уде- шевляется.

Определялась также вспениваемость исследуемых растворов. Показано, что наличие в исходном карбонизированном растворе 1 % ДЭА повышает его вспениваемость с 56 до 80 см, т.е. в 1,4 раза (табл. 5.6). Далее с увеличением концентрации ДЭА до 1,5 и 2 % вспениваемость раствора снизилась до 55 и 62 см, соответственно. Напротив, присутствие в карбонизированном растворе 1, 1,5 и 2 % МЭА способствует снижению вспениваемости раствора, соответственно, до 13, 16, и 24 см (против 56 см для исходного), т.е. в 4,3; 3,5 и 2,33 раза (табл. 5.7).

Аналогичная закономерность по вспениваемости наблюдалась для «полубедного» и «бедного» растворов «Карсол», активированных ДЭА или МЭА, до контакта растворов с газом.

Также определяли влияние ДЭА и МЭА на коррозионную активность поглотительных растворов «Карсол», насыщенных  $\text{CO}_2$ . В пробах растворов «Карсол» составов 14,1 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 11,5 %  $\text{KHCO}_3$  и 22,21 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 2,65 %  $\text{KHCO}_3$  с добавками 1, 1,5 и 2 % МЭА потенциостатическим методом определяли скорость коррозии образ-

цов из углеродистой стали 3, применяемой для изготовления аппаратуры узла очистки конвертированного газа от  $\text{CO}_2$  раствором «Карсол» в агрегатах аммиака.

Результаты исследования, приведены в табл.5.10.

**Таблица 5.10 Результаты испытаний образцов углеродистой стали 3 в «бедном» и «полубедном» растворах «Карсол» с различными добавками МЭА и ДЭА после барботажа через них газа с низким и высоким содержанием  $\text{CO}_2$ , соответственно (температура испытаний - 80 °С).**

№ опыта	Наименование среды	Содержание $\text{CO}_2$ в исходном газе, %	Скорость коррозии, мм/год	Группа, балл
1.	Исходный «полубедный» раствор «Карсол» состава: 14,1% $\text{K}_2\text{CO}_3$ и 11,5% $\text{KHCO}_3$ + 1,0 % ДЭА	17,45	0,050	III стойкие, 4 балл
2.	“-“ + 1,5 % ДЭА	16,80	0,042	III стойкие, 4 балл
3.	“-“ + 2,0 % ДЭА	17,90	0,058	III стойкие, 5 балл
4.	“-“ + 1,0 % МЭА	19,16	0,031	III стойкие, 5 балл
5.	“-“ + 1,5 % МЭА	20,06	0,021	III стойкие, 4 балл
6.	“-“ + 2,0 % МЭА	16,07	0,016	III стойкие, 4 балл
7.	Исходный «бедный» раствор «Карсол» состава: 22,21 % $\text{K}_2\text{CO}_3$ и 2,65 % $\text{KHCO}_3$ + 1,0 % ДЭА	1,76	0,034	III стойкие, 4 балл
8.	“-“ + 1,5 % ДЭА	1,79	0,030	III стойкие, 4 балл
9.	“-“ + 2,0 % ДЭА	1,93	0,020	III стойкие, 4 балл
10.	“-“ + 1,0 % МЭА	1,69	0,020	III стойкие, 4 балл
11.	“-“ + 1,5 % МЭА	1,83	0,019	III стойкие, 4 балл
12.	“-“ + 2,0 % МЭА	1,79	0,019	III стойкие, 4 балл

*В таблице приведены усредненные результаты трех опытов по каждому исследуемому раствору.*

Как видно из таблицы, скорость коррозии образца стали 3 в среде «полубедного» раствора с добавками от 1 до 2 % ДЭА или МЭА находится в пределах  $0,042 \div 0,058$  мм/год и  $0,016 \div 0,031$  мм/год, соответственно, а в среде «бедного» раствора -  $0,02 \div 0,034$  мм/год с добавками ДЭА и  $0,016 \div 0,019$  мм/год с добавкой МЭА.

Сталь 3 при такой скорости коррозии относится к III группе стойких металлов. Необходимо отметить, что в пределах этой группы коррозионная активность системы МЭА - «Карсол» в  $1,5 \div 2$  раза ниже, чем системы ДЭА - «Карсол».

Анализируя результаты проведенных лабораторных исследований, можно сделать вывод, что моноэтаноламин возможно использовать в качестве активатора процесса очистки газа раствором «Карсол».

Добавка 1 % МЭА в раствор «Карсол», содержащий 1 % ДЭА, позволяет улучшить очистку газа от  $\text{CO}_2$  с 58,4 до 73,4 %, а также примерно в 2 раза снизить его вспениваемость и коррозионную активность.

Исследовали также эффективность очистки газа от  $\text{CO}_2$  «бедным» рабочим раствором «Карсол», дополнительно активированным 1 % ДЭА и 1 % МЭА. Результаты опытов приведены в таблице 5.11.

Показано, что добавка 1 % МЭА в рабочий раствор, содержащий 1 % ДЭА (опыт 3), обеспечивает практически такую же полноту очистки газа, как и при дополнительной активации исходного раствора 1 % ДЭА (опыт 2). По результатам данной работы получен патент на изобретение [16].

Следовательно, моноэтаноламин можно использовать в качестве активатора очистки газа от диоксида углерода раствором «Карсол».

Однако, учитывая более высокое давление насыщенных паров МЭА по сравнению с ДЭА, необходимо предусмотреть более тщательную сепарацию газа выходящего из абсорбера.

Как уже сказано выше, содержание  $\text{V}_2\text{O}_5$  в системе «Карсол» должно составлять 4000 ppm. По мере падения содержания  $\text{V}_2\text{O}_5$  в систему вводят его дополнительное количество. При этом необходимо помнить, что одновременный ввод ДЭА и  $\text{V}_2\text{O}_5$  производить нельзя. Вначале в систему вводят раствор ДЭА, затем добавляют  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

В процессе работы происходят не только физические потери  $\text{V}_2\text{O}_5$  (при его срабатывании), но и переход  $\text{V}^{3+}$  в  $\text{V}^{4+}$ . Для обратного перевода  $\text{V}^{4+}$  в  $\text{V}^{3+}$  требуется подача кислорода воздуха в систему реге-

**Таблица 5.11 Результаты очистки газа от диоксида углерода рабочим раствором «Карсол» с добавками ДЭА и МЭА при низкой концентрации  $\text{CO}_2$  в исходном газе**

**Условия опыта:** Объем исследуемого раствора - 200 мл;  
 Скорость газа - 7 л/ч;  
 Температура - 20÷23 °С.

№	Исследуемый раствор	Содержание $\text{CO}_2$ , %			Степень очистки газа после пропускания его через раствор в течение, %			Вспенивание		
		в исходном газе	в газе после пропускания его через раствор в течение		раствор в течение, %	высота пены, см	время оседания пены, с	время исчезновения пены, с	время исчезновения пены, с	время исчезновения пены, с
			30 мин.	60 мин.						
1.	«Бедный» раствор «Карсол» (I) состава: $\text{K}_2\text{CO}_3$ - 20,1 % $\text{KHCO}_3$ - 5,2 % $\text{V}_2\text{O}_5$ - 0,29 % + 1 % ДЭА	1,67	0,87	0,87	48,30	47,87	18	2	2	2
2.	Раствор (I) + 1 % ДЭА	1,74	0,72	0,71	58,81	58,88	19	3	2	2
3.	Раствор (I) + 1 % МЭА	1,73	0,72	0,72	58,44	58,10	16	2	1	1

*В таблице приведены усредненные результаты трех опытов по каждому исследуемому раствору.*

нераторов. Технологически это очень не выгодная операция, к тому же представляющая некоторую опасность для процесса.

На Горловском ОАО «Концерн Стирол» были проведены лабораторные и промышленные испытания нитрита калия в качестве окислителя низших оксидов ванадия в пентавалентный в растворе «Карсол». Ниже мы приводим описание проведенных опытов и результаты промышленных испытаний. По этой работе получено авторское свидетельство и патент на изобретение [16, 17].

**Промышленные испытания нитрита калия в качестве окислителя низших оксидов ванадия в процессе очистки конвертированного газа от  $\text{CO}_2$  раствором «Карсол».**

В процессе очистки конвертированного газа от диоксида углерода активированным раствором «Карсол» окисление низших оксидов ванадия до пентавалентного осуществляется кислородом воздуха, подаваемым в кубы регенераторов. Это приводит к частичному осмолению дизаноламина, снижению его концентрации в рабочем растворе, повышению агрессивности раствора «Карсол» и ухудшению очистки газа.

Проведенными лабораторными исследованиями установлено, что введение  $\text{KNO}_2$  в рабочий раствор «Карсол» в количестве  $0,5 \div 1,0$  г/дм<sup>3</sup> обеспечивает окисление  $\text{V}^{4+}$  до  $\text{V}^{5+}$  без осмоления ДЭА. При этом вспенивания раствора «Карсол», повышения его коррозионной активности и снижения степени очистки конвертированного газа от  $\text{CO}_2$  не наблюдалось.

Для окончательного решения об использовании нитрита калия в качестве окислителя низших оксидов ванадия в растворе «Карсол» в цехе были проведены его промышленные испытания.

Для введения нитрита калия в систему очистки предварительно готовили раствор «Карсол» с содержанием  $\text{KNO}_2$  приблизительно 1 %. С этой целью из системы в емкость поз. 115-Ф дренировали «бедный» раствор «Карсол» в количестве примерно 8 м<sup>3</sup>, в котором растворили 80÷100 кг нитрита калия.

В поташном растворе, приготовленном в емкости поз. 115-Ф, концентрация  $\text{KNO}_2$  не должна превышать 1 %, так как при увеличении концентрации  $\text{KNO}_2$  более 1 % в растворе «Карсол» наблюдается образование хлопьевидного осадка метаванадата калия, что может привести к забивке насадки в абсорберах и регенераторах.

Приготовленный в емкости поз.115-F раствор «Карсол» нужной концентрации по  $\text{KNO}_2$  (по данным анализа) подавали на всас насосов «бедного» раствора поз.106-J/А и далее на орошение верхней части абсорберов поз. 101-ЕА/ЕВ.

В период испытаний в рабочем растворе «Карсол» определялось содержание  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ , ДЭА,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ , а также вспениваемость и коррозионная активность рабочего раствора «Карсол». В очищенном газе после абсорберов, в свежем синтез-газе после метанатора и в регенераторных газах фотоколориметрическим методом определялось содержание оксидов азота.

В период проведения промышленных испытаний диэтаноламин и  $\text{V}_2\text{O}_5$  в раствор «Карсол» не вводили.

Показатели работы узла очистки конвертированного газа раствором «Карсол» до и после введения в него нитрита калия представлены в табл.5.12 - 5.14.

До введения  $\text{KNO}_2$  в систему «Карсол» на очистку в каждый абсорбер поз. 101-ЕА/ЕВ поступало по 101 тыс.м<sup>3</sup>/ч конвертированного газа с содержанием  $\text{CO}_2$  17,1÷18,5 % об. На орошение абсорбера поз.101-ЕА поступало 160÷175 м<sup>3</sup>/ч «бедного» и 700÷760 м<sup>3</sup>/ч «полубедного» раствора «Карсол», на орошение абсорбера поз. 101-ЕВ 132÷143 м<sup>3</sup>/ч и 680÷710 м<sup>3</sup>/ч, соответственно. При этом сопротивление абсорберов поз.101-ЕА/ЕВ колебалось в пределах 0,3÷0,35 ати и 0,32÷0,35 ати, соответственно, при проектной норме не более 0,35 ати (табл.5.12).

До ввода  $\text{KNO}_2$  в систему содержание  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в «бедном» растворе «Карсол» колебалось в пределах 18,1-21 %,  $\text{KHCO}_3$  - от 1,74 до 3,23 %, ДЭА - 1,0÷1,25 %, наблюдалось снижение концентрации пятиокси ванадия с 0,37 до 0,32 % и увеличение низших оксидов ванадия с 0,13 до 0,16 % (табл.5.12). Содержание  $\text{CO}_2$  в газе после очистки составляло 0,03÷0,06 % об. при регламентной норме не более 0,1 % об.

Из табл.5.12 видно, что и до введения нитрита калия в систему «Карсол» в газах на выходе из отделения «Карсол» присутствовали оксиды азота, содержание которых составляло на выходе из абсорберов после сепаратора поз.103-F 0,004÷0,141 мг/м<sup>3</sup>, после регенераторов - 0,05 ÷ 0,125 мг/м<sup>3</sup>.

В свежем синтез-газе после метанатора оксиды азота отсутствовали, что согласуется с литературными данными о восстановлении оксидов азота на никелевом катализаторе до элементарного азота и аммиака [18].

В период промышленных испытаний  $\text{KNO}_2$  нагрузка по раствору и конвертированному газу на абсорберы была такая же, как и до ввода  $\text{KNO}_2$ .

В «бедном» растворе «Карсол», поступающем на орошение верхней части абсорберов, концентрация  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в среднем была на  $0,8 \div 1,8\%$  ниже, чем до начала промышленных испытаний. При этом остаточное содержание  $\text{CO}_2$  в свежем синтез-газе практически оставалось таким же, как и до ввода  $\text{KNO}_2$  и колебалось в пределах  $0,03 \div 0,05\%$  об.

Для введения  $\text{KNO}_2$  в систему в емкости поз.115-F в «бедном» растворе растворили 96 кг  $\text{KNO}_2$  и в течение двух часов ввели в раствор, поступающий на орошение верхней части абсорберов. По окончании ввода первой порции  $\text{KNO}_2$  содержание  $\text{V}_2\text{O}_5$  в «бедном» растворе возросло с 0,32 до 0,33 %, а  $\text{V}^{4+}$  - уменьшилось с 0,16 до 0,14 % (опыт 7). Нитрит калия в рабочем растворе отсутствовал.

В очищенном и регенераторных газах содержание оксидов азота было равным и составляло  $1,826 \text{ мг/м}^3$ . В синтез-газе после метанатора оксиды азота отсутствовали (табл.5.12).

В течение 45 часов в рабочий раствор дозировали 384 кг  $\text{KNO}_2$ . Концентрация пятиокси ванадия в «бедном» растворе ЕА/ЕВ возросла на 13,5 % (с 0,32 до 0,37 % вес.), а  $\text{V}^{4+}$  - уменьшилась на 31,25 %, с 0,16 до 0,1 % вес. Нитрит калия в рабочем растворе по-прежнему отсутствовал (опыт 9).

С начала промышленных испытаний в течение трех суток в поташный раствор ввели 576 кг  $\text{KNO}_2$ . При этом в «бедном» и «насыщенном» растворах «Карсол» (опыт 11) содержание нитрита калия составляло 0,00008 и 0,00004 %, соответственно, концентрация  $\text{V}_2\text{O}_5$  в рабочем растворе возросла до 0,4-0,41 %, а  $\text{V}^{4+}$  - уменьшилась до 0,04 %, против 0,32 и 0,16 %, соответственно, на начало проведения промышленных испытаний. Количество  $\text{NO}_x$  в газах после абсорберов и регенераторов достигало  $1,26$  и  $5,74 \text{ мг/м}^3$ , соответственно.

Затем в течение последующих трех суток в раствор еще ввели 288 кг  $\text{KNO}_2$ , т.е. с начала обследования - 864 кг. Это позволило снизить содержание низших оксидов ванадия в растворе до  $0,02 \div 0,03\%$  и повысить  $\text{V}_2\text{O}_5$  в нем до  $0,42 \div 0,44\%$ , т.е. достичь проектную норму ( $0,4 \div 0,5\%$ ) ингибитора коррозии в растворе «Карсол» без введения в систему свежих порций  $\text{V}^{5+}$  (опыт 14).

На основании данных опытно-промышленных испытаний было решено  $\text{KNO}_2$  в систему вводить через 2-3 суток в количестве  $60 \div 70 \text{ кг}$ .

Таблица 5.12 Результаты анализов раствора «Карсол» до и после ввода  $KNO_2$  в поташный раствор.

N п/п	«Бедный» раствор «Карсол», поступающий на орошение абсорберов, % об.						Содержание NO <sub>2</sub> в газе, мг/м <sup>3</sup>			Содержание KNO <sub>2</sub> в растворе «Карсол», %			
	поз.101-ЕА			поз.101-ЕВ			в очищенном газе после сепаратора поз. 103F	в синтез-газе после сепаратора поз.104F	в регенераторном газе после сепаратора поз.113F	в «бедном»		в насыщенном	
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ДЭА	V <sup>4+</sup>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ДЭА	V <sup>4+</sup>				ЕА	ЕВ	ЕА	ЕВ
ДО ВВЕДЕНИЯ KNO <sub>2</sub>													
1.	0,37	1,12	0,13	0,37	1,11	0,13	-	-	-	-	-	-	-
2.	0,36	1,00	0,13	0,37	1,06	0,13	0,0600	отс.	0,1250	-	-	-	-
3.	0,35	1,15	0,13	0,37	1,14	0,13	0,1410	“.”	0,0500	-	-	-	-
4.	0,32	1,11	0,14	0,37	1,14	0,13	0,0280	“.”	0,0500	-	-	-	-
5.	0,32	1,18	0,16	0,33	1,14	0,14	-	-	-	-	-	-	-
ПОСЛЕ ВВЕДЕНИЯ KNO <sub>2</sub>													
6.	0,33	1,19	0,16	0,32	1,20	0,16	-	-	-	-	-	-	-
7.	0,33	1,20	0,14	0,33	1,20	0,14	1,8260	отс.	1,8260	отс.	отс.	отс.	отс.
8.	0,33	1,20	0,14	0,33	1,20	0,12	-	-	-	-	-	-	-
9.	0,37	1,17	0,10	0,36	1,17	0,11	0,0050	отс.	0,0140	отс.	отс.	отс.	отс.
10.	0,37	1,15	0,10	0,38	1,16	0,10	-	-	-	-	-	-	-
11.	0,40	1,18	0,04	0,41	1,16	0,04	1,2600	отс.	5,7400	0,00008	0,00008	0,00004	0,00004
12.	0,41	1,16	0,04	-	-	-	-	-	-	отс.	-	0,00004	0,00008
13.	0,42	1,16	0,04	0,43	1,15	0,03	0,0296	отс.	0,0339	отс.	отс.	отс.	отс.
14.	0,44	1,18	0,02	0,42	1,15	0,03	0,0890	отс.	0,3150	отс.	отс.	отс.	отс.
15.	0,44	1,19	0,01	0,43	1,15	0,01	0,0177	отс.	0,0553	отс.	отс.	отс.	отс.
16.	0,46	1,18	отс.	0,44	1,16	0,01	0,7900	отс.	4,9900	-	-	-	-

В период проведения испытаний определяли вспениваемость раствора «Карсол». Полученные результаты представлены в табл.5.13. Из таблицы видно, что при введении в рабочий раствор  $KNO_2$  высота пены «бедного» и насыщенного раствора «Карсол» колебалась от 6 до 10 см и не превышала высоту пены раствора «Карсол» (9-10см) до введения в него нитрита калия. Соответственно в близких пределах изменялось время осаждения пены и исчезновения пузырьков при вспенивании растворов без и с добавкой  $KNO_2$ . Следовательно, добавка  $KNO_2$  в поташный раствор не нарушает гидродинамику процесса очистки.

Значительный интерес представляло изучение в промышленных условиях влияния нитрита калия на коррозионную активность раствора «Карсол».

Результаты испытаний на скорость коррозии образцов углеродистой стали 3 в рабочем растворе до и после введения в него нитрита калия представлены в табл. 5.14.

Из данных, приведенных в табл.5.14 видно, что до введения  $KNO_2$  в систему при содержании в растворе 0,32 % ингибитора корро-



Таблица 5.13 Результаты вспенивания раствора «Карсол» до и после ввода  $KNO_3$  в водный рабочий раствор «Карсол».

№ п/п	«Бедный» раствор						Насыщенный раствор					
	ЕА			ЕВ			ЕА			ЕВ		
	Высота пены, см	Время осаживания пены, с	Время исчезновения пены, с	Высота пены, см	Время осаживания пены, с	Время исчезновения пены, с	Высота пены, см	Время осаживания пены, с	Время исчезновения пены, с	Высота пены, см	Время осаживания пены, с	Время исчезновения пены, с
ДО ВВОДА $KNO_3$												
1.	9,5	1,0	0,5	10,0	0,5	0,5	9,0	0,5	0,5	10,0	0,5	0,5
2.	9,0	0,5	0,5	10,0	0,5	0,5	9,5	1,0	1,0	10,0	1,0	1,0
3.	9,5	1,0	1,0	10,0	1,0	1,0	9,0	0,5	0,5	10,0	0,5	0,5
4.	10,0	1,0	0,5	10,0	0,5	0,5	9,0	0,5	0,5	10,0	0,5	0,5
В ПЕРИОД ВВОДА $KNO_3$												
5.	10,0	0,5	0,5	9,0	0,5	0,5	9,0	0,5	0,5	9,0	0,5	0,5
6.	10,0	1,0	0,5	10,0	1,0	1,0	6,5	0,5	0	10,0	0,5	0,5
7.	9,5	1,0	0,5	9,5	1,0	0,5	10,0	1,0	1,0	8,5	0,5	0,5
8.	9,0	1,0	0,5	9,5	1,0	0,5	10,0	1,0	1,0	9,5	1,0	1,0
9.	9,0	0,5	0,5	9,0	0,5	0,5	9,5	0,5	0,5	9,0	0,5	0,5
10.	8,0	0,5	1,0	9,0	0,5	0,5	10,0	0,5	0,5	9,0	0,5	0,5
11.	9,0	1,0	1,0	8,0	0,5	0,5	9,0	1,5	1,0	8,5	1,0	0,5
12.	7,0	0,5	0,5	6,5	0,5	0,5	10,0	2,0	1,5	7,0	0,5	0,5
13.	7,5	0,5	0,5	7,0	1,0	0,5	9,0	1,0	0,5	8,0	1,0	0,5
14.	9,0	0,5	0,5	8,0	1,0	0,5	6,5	0,5	0	8,0	1,0	0,5
15.	9,5	1,0	1,0	7,0	0,5	0,5	6,0	0	0	10,0	1,0	0

зии  $V_2O_5$  и  $0,12 \div 0,14$  % низших оксидов ванадия скорость коррозии образцов стали 3 в среде насыщенного раствора была высокой и составляла 1,38 мм/год, «бедного» ЕВ - 2,96 мм/год. Сталь 3 при такой скорости коррозии относится к V группе малостойких материалов.

Напротив, введение в раствор 864 кг  $KNO_3$  в течение 8 суток позволило окислить накопившиеся в растворе низшие оксиды ванадия, снизив их содержание с 0,16 до  $0,01 \div 0,02$  % вес., и повысить концентрацию пятиоксида ванадия с 0,32 до  $0,4 \div 0,45$  %. При этом скорость коррозии «бедного» раствора снизилась в  $4,41 \div 8,00$  раз и колебалась в пределах  $0,222 \div 0,63$  мм/год, насыщенного раствора в  $2,12 \div 8,07$  раза и изменялась от 0,171 до 0,65 мм/год.

Как видно из приведенных данных, введение  $KNO_3$  в систему «Карсол» значительно снижает коррозионную активность рабочего раствора, что позволяет улучшить состояние оборудования, продлить срок его службы и стабилизировать работу цеха.

Таким образом, при проведении промышленных испытаний  $KNO_3$  в качестве окислителя низших оксидов ванадия до пентавален-

**Таблица 5.14 Результаты испытаний углеродистой стали 3 в рабочем растворе «Карсол», отобранном в цехе до и после ввода  $\text{KNO}_2$  в «бедный» раствор (температура испытаний -  $80^\circ\text{C}$ ).**

N п/п	Наименование среды	Скорость коррозии, мм/год	Группа, балл	Содержание ок- сидов ванадия в растворе, %		Количество KNO <sub>2</sub> , введен- ного в систему с начала испыта- ний, кг
				V <sup>3+</sup>	V <sup>4+</sup>	
ДО ВВЕДЕНИЯ KNO <sub>2</sub>						
1.	Насыщенный раствор «Карсол» после абсорбера поз.101-ЕВ	1,380	V-мало-стойкие, 8 балл	0,32	0,12	нет
2.	«Бедный» раствор «Карсол» после регенератора поз.102-ЕВ	2,960	—	0,32	0,14	—
В ПЕРИОД ВВОДА KNO <sub>2</sub>						
3.	«Бедный» раствор «Карсол» после регенератора поз.102-ЕА	0,603	IV-от- носительно стойкие, 7 балл	0,40	0,04	576
4.	«Бедный» раствор «Карсол» после регенератора поз.102-ЕВ	0,630	—	0,41	0,04	-
5.	Насыщенный раствор «Карсол» после абсорбера поз.101-ЕА	0,472	—	0,39	0,04	-
6.	Насыщенный раствор «Карсол» после абсорбера поз.101-ЕВ	0,650	—	0,39	0,04	576
7.	«Бедный» раствор «Карсол» после регенератора поз.102-ЕА	0,222	— 6 балл	0,45	0,02	864
8.	«Бедный» раствор «Карсол» после регенератора поз.102-ЕВ	0,370	—	0,45	0,02	-
9.	Насыщенный раствор «Карсол» после абсорбера поз.101-ЕА	0,260	—	0,41	0,01	-
10.	Насыщенный раствор «Карсол» после абсорбера поз.101-ЕВ	0,171	—	0,40	0,02	-

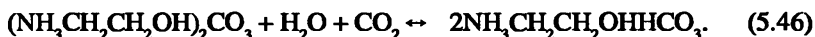
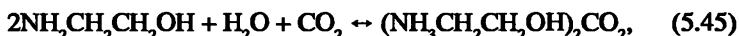
тного установлено, что:

1. Введение нитрита калия необходимо производить в «бедный» раствор (на всас насосов поз.106-И/А) в виде предварительно подготовленного однопроцентного раствора  $\text{KNO}_2$  в «бедном» растворе «Карсол».
2. Концентрацию  $\text{KNO}_2$  в рабочем растворе «Карсол» необходимо поддерживать в пределах  $0,0005 \pm 0,001$  %.
3. Введение  $\text{KNO}_2$  в поташный раствор для поддержания вышеуказанной концентрации должно осуществляться через 2-3 суток в количестве  $60 \pm 65$  кг.
4. Введение нитрита калия в поташный раствор позволяет перевести низшие оксиды ванадия в  $\text{V}_2\text{O}_5$  без снижения содержания диэтанолamina в нем, тем самым значительно снизить потери пятиокси ванадия и диэтанолamina на данной стадии очистки конвертированного газа от  $\text{CO}_2$ .

5. Использование нитрита калия позволяет значительно снизить коррозионную активность раствора. Вспениваемость раствора и степень очистки газа от  $\text{CO}_2$  при этом не ухудшаются.

**Принципы технологии  
моноэтаноламиновой очистки.  
Агрегат АМ-76 (ГИАП, г. Москва).**

Как уже показано раньше, в процессе МЭА-очистки конвертированного газа протекают реакции:



Приведенные реакции между  $\text{CO}_2$  и МЭА следует рассматривать как схему, устанавливающую принципиальную возможность получения в качестве конечного продукта как карбонаты, так и бикарбонаты моноэтаноламина.

При низких и умеренных температурах и повышенном парциальном давлении  $\text{CO}_2$  в абсорбере реакции идут слева направо, т.е. с поглощением  $\text{CO}_2$ . Температура процесса лежит в интервале температур  $35 \div 60^\circ \text{C}$ . Раствор регенерируют снижением давления и подъемом температуры, в результате выделяются вода и диоксид углерода.

Принятые параметры процесса, высокоинтенсивная конструкция абсорбера позволяют обеспечивать высокую степень карбонизации раствора МЭА, близкую к равновесному содержанию  $\text{CO}_2$  в растворе при заданном парциальном давлении  $\text{CO}_2$ , температуре внизу абсорбера.

При поглощении диоксида углерода повышается степень карбонизации раствора, которая выражается в молях  $\text{CO}_2$  на моль МЭА. Возможная при данных условиях степень карбонизации раствора определяется термодинамическим равновесием. Равновесная степень карбонизации увеличивается при снижении концентрации МЭА в растворе, уменьшении температуры и повышении парциального давления  $\text{CO}_2$ . Необходимым условием этого является: ведение процесса абсорбции при минимальном избытке орошения раствором. Обычно при этом контролируют содержание  $\text{CO}_2$  в средней и верхней секциях абсорбера.

Повышение степени карбонизации раствора МЭА позволяет сократить расход тепла на регенерацию и уменьшить циркуляцию раствора в системе. Однако, влияние вышеперечисленных факторов невелико: даже при значительном их изменении количество  $\text{CO}_2$  в растворе может уменьшаться или увеличиваться не более чем  $1,5 \div 2$  раза. В промышленности при извлечении  $\text{CO}_2$  из газа раствором МЭА с концентрацией  $2,5 \div 3,3$  моль/дм<sup>3</sup> под давлением  $2,45 \div 2,94$  МПа может быть достигнута карбонизация равная  $0,65 \div 0,75$  моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА.

Проектом агрегата АМ-76 принята степень карбонизации насыщенного раствора МЭА  $0,67$  моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА для среднегодовых условий. При снижении термодинамической температуры регенерированного раствора ниже  $40^\circ\text{C}$  может быть достигнута степень карбонизации  $0,7 \div 0,72$  моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА.

Таким образом, степень очистки газа от  $\text{CO}_2$  определяется его равновесной концентрацией (равновесным парциальным давлением) над раствором МЭА. Эта величина тем ниже, чем меньше температура и степень карбонизации раствора. В промышленных агрегатах содержание  $\text{CO}_2$  в газе после очистки составляет  $50 \div 300$  см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Очистка конвертированного газа от  $\text{CO}_2$  осуществляется раствором с массовой долей  $19-21\%$  МЭА,  $0,1 \div 0,2\%$  карбоната калия, содержание смолистых веществ не более  $2$  г/дм<sup>3</sup>. Очистка ведется по двухпоточной схеме с регенерацией раствора в регенераторах-рекуператорах.

Повышение концентрации МЭА раствора при одинаковой степени карбонизации приводит к возрастанию равновесного давления  $\text{CO}_2$  над раствором (или при заданной концентрации  $\text{CO}_2$  в растворе соответственно уменьшается степень карбонизации) при этом повышается абсолютное количество поглощенного  $\text{CO}_2$ . Таким образом, увеличивая концентрацию МЭА, можно уменьшить количество циркулирующего раствора.

Конвертированный газ с давлением не более  $2,8$  МПа и температурой не более  $50^\circ\text{C}$  (рис.1.9) подается в нижнюю часть абсорбера поз.301, который орошается раствором МЭА с температурой  $35 \div 42^\circ\text{C}$ . Абсорбция  $\text{CO}_2$  происходит в абсорбере с высокослойными многосливными ситчатыми тарелками. Конвертированный газ, поступающий на очистку, содержит  $16 \div 18\%$  об.  $\text{CO}_2$ .

В соответствии с принятой для АМ-76 двухпоточной схемой абсорбер разделен на две секции: нижнюю и верхнюю. Конвертированный газ проходит сначала нижнюю секцию абсорбера, в которой

осуществляется грубая очистка (до содержания  $4\div 10\%$  об.  $\text{CO}_2$ ), а затем верхнюю, в которой доочищается до объемной доли  $\text{CO}_2$  не более  $0,1\%$  об. В верхней части абсорбера, очищенный от  $\text{CO}_2$ , конвертированный газ проходит колпачковые тарелки и сепарирующие устройства для уменьшения уноса моноэтаноламина с газом. Очищенный от  $\text{CO}_2$  газ направляется на метанирование (рис.6.1).

Верхняя секция абсорбера, предназначенная для тонкой очистки газа, орошается глубоко регенерированным раствором МЭА II потока. Здесь раствор насыщается диоксидом углерода (от  $16\div 21$  до  $50\div 58$  г/дм<sup>3</sup>). Из верхней секции абсорбера раствор поступает в нижнюю секцию, предназначенную для грубой очистки газа, где смешивается с грубо регенерированным раствором МЭА, идущим из регенерации первым потоком (рис.1.9).

Расход раствора МЭА по каждому из потоков регулируется, также регулируется уровень раствора в абсорбере.

Насыщенный МЭА-раствор из нижней секции абсорбера с массовой концентрацией  $\text{CO}_2$  в растворе  $90\div 105$  г/дм<sup>3</sup> и температурой  $47\div 65^\circ\text{C}$  поступает на регенерацию. Регенерация раствора проводится в 2 параллельно работающих регенераторах-рекуператорах поз.303-А/Б (рис.5.5), соединенных уравнильной линией по раствору и парогазовой смеси, с распределением по  $50\%$  насыщенного раствора на каждый.

Регенераторы-рекуператоры подобно абсорберу также разделены на 2 секции. В верхней секции регенератора на ситчатых тарелках расположены U-образные теплообменники, в которых происходит передача тепла горячего регенерированного раствора МЭА насыщенному раствору.

В верхней секции происходит десорбция  $\text{CO}_2$  из всего количества раствора, поступающего в регенератор, до содержания  $\text{CO}_2$  не более  $50$  г/дм<sup>3</sup> за счет тепла парогазовой смеси, поступающей из нижней секции аппарата, и тепла регенерированного раствора обоих потоков, передаваемого через встроенные теплообменники. Затем раствор в каждом регенераторе делится на два приблизительно равных потока.

Первый поток - грубо регенерированный с температурой  $115\div 120^\circ\text{C}$  выводится из верхней секции регенераторов-рекуператоров, объединяется от двух аппаратов в коллекторе и насосами поз.317 А,Б прокачивается через встроенные теплообменные элементы регенераторов снизу вверх, где охлаждается до  $60\div 70^\circ\text{C}$ . Дальнейшее охлаждение регенерированного раствора I потока происходит в

воздушном холодильнике поз.313 с доохлаждением в летний период в водяном холодильнике поз.358 (рис.5.5). Далее регенерированный раствор поступает в емкость поз.325, откуда насосами поз.315 А,Б подается на орошение нижней секции абсорбера.

Второй поток через переливные устройства внутри регенератора-рекуператора поступает в нижнюю секцию для более глубокой регенерации. Окончательная десорбция  $\text{CO}_2$  из раствора происходит при кипячении его в выносных кипятильниках поз.306 А,Б, поз.307 до массовой концентрации  $\text{CO}_2$  16-21 г/дм<sup>3</sup>. Второй поток - глубоко регенерированный, выводится с температурой 125÷130 °С из нижней секции регенераторов, объединяется от двух аппаратов в коллекторе и насосами поз.316 А,Б прокачивается через встроенные теплообменные элементы регенераторов, где подобно первому потоку охлаждается до температуры 60÷70 °С. Дальнейшее охлаждение происходит в воздушном холодильнике поз.312 с доохлаждением в летний период в водяном холодильнике поз.357. Далее раствор поступает в емкость поз.320, откуда насосами поз.314 А,Б подается на орошение верхней секции абсорбера.

Для поддержания баланса по воде в системе очистки предусмотрена постоянная подпитка деминерализованной водой. Тепло, необходимое для регенерации, сообщается раствору горячим конвертированным газом, выходящим из НТК с температурой 180 °С в газовые кипятильники поз.306 А,Б. Недостающее количество тепла передается раствору через смолывыделитель поз.318 или паровой кипятильник поз.307 (рис.1.9).

Газы десорбции выводятся из каждого регенератора двумя потоками: «чистая» и «грязная» фракции. «Чистая» фракция, составляющая до 85 % от общего количества  $\text{CO}_2$ , охлаждается, сепарируется от влаги и с давлением 0,4÷0,5 кгс/см<sup>2</sup> и температурой 57÷67 °С выдается потребителю.

«Грязная» фракция, содержащая до 5 % горючих, охлаждается, сепарируется и с температурой 45 °С выбрасывается в атмосферу.

С целью очистки рабочего раствора МЭА от продуктов разложения, окисления, осмоления, неорганических примесей, вызывающих коррозию и эрозию аппаратуры, установлены угольные фильтры и предусмотрена разгонка части циркулирующего раствора в специальном аппарате - смолывыделителе поз.318.

Для защиты оборудования от коррозии в раствор МЭА вводят, после монтажа и капитального ремонта, в качестве ингибитора коррозии пентоксид ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ). При введении  $\text{V}_2\text{O}_5$  на поверх-

ности металла образуется защитная пленка, которая поддерживает металл в пассивном состоянии.

В условиях очистки газа от диоксида углерода раствор моноэтаноламина обладает некоторой коррозионной активностью. Главной причиной коррозии является взаимодействие с металлическим железом угольной кислоты, моноэтаноламина и особенно продуктов разложения МЭА, образующихся в результате побочных реакций МЭА с компонентами газовой смеси и раствора.

Реакция между металлическим железом и угольной кислотой протекает при высоких температурах, при этом образуется растворимый бикарбонат железа. Во время десорбции  $\text{CO}_2$  в регенераторе бикарбонат железа превращается в нерастворимый карбонат железа, который осаждается на стенках аппаратов и трубопроводов [19].

В процессе очистки происходит накопление продуктов разложения МЭА в растворе, что ведет к увеличению коррозии оборудования и трубопроводов, снижению абсорбционной способности раствора, ухудшению очистки, увеличению расхода моноэтаноламина. Наряду с коррозией имеет место эрозия оборудования вследствие накопления в рабочем растворе МЭА муравьиной кислоты.

Главный продукт разложения МЭА в системах очистки газа - N-2-оксиэтилэтилендиамин (ОЭЭД), являющийся прекрасным комплексообразователем для железа и инициатором автокаталитической реакции, усугубляющей процесс коррозии. Повышение концентрации железа в циркулирующем растворе стимулирует образование ОЭЭД, в результате чего агрессивность среды быстро возрастает.

В очищенном газе всегда имеется сероводород. Сероводород обратимо реагирует с МЭА, однако, в присутствии кислорода может образовываться нерегенерируемый тиосульфат  $(\text{RN}_2\text{H}_2)_2\text{S}_2\text{O}_3$ . При охлаждении МЭА-раствора продукты разложения МЭА взаимодействуют с сероводородом, при этом образуется и выпадает в осадок сернистое железо, исходный компонент регенерируется и вновь может взаимодействовать с железом, а продукты коррозии накапливаются в растворе.

Скорость коррозии возрастает при увеличении температуры, а также концентраций МЭА и  $\text{CO}_2$  в растворе, что обусловлено, в первую очередь, увеличением скорости побочных реакций. Так, повышение температуры греющего пара или газа от 150 °С до 180÷190 °С способствует резкому увеличению коррозии углеродистой стали (от 0,2 до 1,8 мм/год) [19]. Скорость коррозии возрастает почти



пропорционально концентрации диоксида углерода в растворе (при малой степени карбонизации), достигая максимума ( $0,3 \div 0,4$  г/м<sup>2</sup>·ч или  $0,3 \div 0,4$  мм/год) при некотором значении степени карбонизации, выше которого скорость коррозии уже не зависит от степени карбонизации. Чем ниже температура, тем сильнее влияние на коррозию степени карбонизации раствора. Скорость коррозии углеродистой стали в момент десорбции CO<sub>2</sub> из высококарбонизированных растворов может достигать  $0,34$  г/м<sup>2</sup>·ч.

Повышение концентрации МЭА приводит к возрастанию скорости коррозии и увеличению опасности коррозионного растрескивания аппаратуры.

Во всех агрегатах имеются установки разгонки рабочего раствора МЭА под давлением регенерации в смолывыделителе. Разгонка проводится при увеличении массовой концентрации смолистых веществ в растворе более  $2$  г/дм<sup>3</sup>, а также при попадании посторонних примесей в систему, сильном вспенивании раствора.

В смолывыделитель на разгонку поступает примерно  $0,5\%$  циркулируемого в системе раствора из нижней секции регенераторов-рекуператоров. Раствор поступает в межтрубное пространство смолывыделителя. В трубки смолывыделителя подается греющий пар с давлением более  $0,7$  МПа в количестве  $3 \div 5$  т/ч. Раствор кипит при температуре  $124 \div 145$  °С. Рост температуры кипения раствора в смолывыделителе обусловлен увеличением концентрации МЭА от  $19 \div 21\%$  до  $70\%$  и смолистых веществ от  $2$  до  $200$  г/дм<sup>3</sup>.

Пары МЭА и воды проходят сепаратор и поступают в нижнюю секцию регенераторов. В ходе разгонки следят за отсутствием смолистых веществ в парогазовой смеси и уровнем раствора в смолывыделителе (раствор должен покрывать трубчатку смолывыделителя).

При наличии поташа в рабочем растворе сокращается время проведения первой стадии разгонки. Добавка в рабочий раствор МЭА небольшого количества карбоната калия позволяет резко замедлить процесс осмоления моноэтаноламина. Это вызвано ускорением в присутствии щелочи гидратации диоксида углерода и передачей протона амину, что замедляет протекание реакции, ведущей к разложению амина. При постоянной работе с добавкой в раствор поташа, накопление смол в растворе идет значительно медленнее. Первую стадию разгонки проводят до массовой доли поташа не более  $20 \div 30\%$  в кубовом растворе. Затем подпитку смолывыделителя рабочим раствором прекращают и переходят ко второй стадии от-



гонки МЭА с водяным паром.

После окончания разгонки (при уменьшении смол до нормы) в систему вводят едкий калий, бедный хлором, который в системе переходит в поташ.

На второй стадии очистки в смолывыделитель подают конденсат или острый пар для отгонки МЭА с водяным паром. В результате массовая доля МЭА в кубовом остатке падает до 15÷20 %, температура раствора уменьшается до 120÷125 °С, содержание МЭА в ПГС снижается. По окончании второй стадии разгонки раствор в смолывыделителе осторожно упаривают (при подаче пара 2÷3 т/ч) примерно на 30÷40 % (по уровню в смолывыделителе) до достижения концентрации поташа в нем не более 30 %, затем кубовый остаток сливают, а аппарат промывают.

Все емкости с МЭА для исключения контакта раствора с кислородом воздуха находятся над буферным азотом с давлением не выше 5 КПа.

Применение  $V_2O_5$  в качестве ингибитора коррозии создает ряд проблем. Для решения их на Горловском ОАО «Концерн Стирол» были проведены лабораторные и опытно-промышленные испытания нитрита калия в качестве ингибитора коррозии и процесса осмоления моноэтаноламина. Ниже мы приводим описание экспериментальной части и обсуждение результатов.

### **Промышленные испытания нитрита калия в качестве ингибитора коррозии и процесса осмоления моноэтаноламина в узле МЭА-очистки.**

В агрегатах АМ-76 очистка конвертированного газа от  $CO_2$  согласно проекту осуществляется 15÷18 % водным раствором моноэтаноламина.

В процессе очистки газа от диоксида углерода в рабочем растворе МЭА протекает ряд побочных реакций, в которых принимают участие амин, сернистые соединения, диоксид углерода и другие соединения, что приводит к накоплению в рабочем растворе продуктов осмоления МЭА и усилению коррозионной агрессивности рабочего раствора, деградации моноэтаноламина и к его потерям [19].

Согласно проекту АМ-76 для защиты оборудования моноэтаноламиновой очистки от коррозии в рабочий раствор МЭА предусматривалось вводить ингибитор коррозии - пентоксид ванадия в количестве 0,11÷0,15 %.

В процессе очистки газа пентавалентный ванадий восстанавливается в низшую четырех и трех валентную форму не обладающую ингибирующей способностью. При этом содержание  $V_2O_5$  в рабочем растворе понижается и не должно быть ниже 0,02 % вес.

Для обеспечения проектного содержания  $V_2O_5$  в растворе МЭА предусматривалось проводить окисление низших оксидов ванадия, пропуская через рабочий раствор воздух или технический азот с содержанием кислорода 2÷3 % об. Опыт эксплуатации отделения МЭА-очистки показал, что при подаче воздуха или азота, содержащего кислород, в рабочий раствор происходило осмоление амина и значительное накопление смол в рабочем растворе. Поэтому подачу воздуха (обогащенного азотом) в раствор прекратили. Это привело к накоплению низших оксидов ванадия в растворе МЭА и ухудшению его качества.

Далее, согласно проекту АМ-76 в рабочий раствор предусматривалось вводить 2 % карбоната калия или КОН для замедления процесса окисления МЭА. В процессе эксплуатации было установлено, что введение  $K_2CO_3$  или КОН в систему моноэтаноламиновой очистки в таком количестве способствовало вспениванию рабочего раствора МЭА.

В связи с этим добавку  $K_2CO_3$  (КОН) в рабочий раствор МЭА сократили примерно на порядок. Ингибитор в раствор не вводили.

На основании литературных данных о пассивирующем влиянии нитрит ионов [20] и опыта использования  $KNO_2$  в системе «Карсол» были проведены лабораторные исследования по выяснению влияния нитрита калия на качество рабочего раствора МЭА [21].

В процессе исследования установлено, что введение  $KNO_2$  в рабочий раствор МЭА в количестве 0,5÷1,0 г/дм<sup>3</sup> не влияет на вспениваемость раствора, снижает коррозионную активность раствора, предотвращая образование продуктов деградации аминов, является ингибитором окисления моноэтаноламина, обладает более высоким пассивирующим действием образцов стали 3 по сравнению с ингибитором коррозии пентоксидом ванадия.

Для окончательного заключения об использовании нитрита калия в качестве ингибитора осмоления МЭА были проведены промышленные испытания  $KNO_2$  в агрегате АМ-76 на Горловском ОАО «Концерн Стирол».

Для введения нитрита калия в систему очистки предварительно готовили раствор моноэтаноламина с содержанием  $KNO_2$  при-

мерно 1 %. С этой целью из системы в промежуточную емкость поз.333 дренировали «бедный» раствор амина, в котором растворяли нитрит калия. Приготовленный в емкости раствор откачивали в емкость «бедного» (регенерированного) раствора поз.320 и далее насосом подавали на орошение верхней части абсорбера поз.301.

До начала ввода  $\text{KNO}_2$  в систему и в период проведения промышленных испытаний нитрита калия фиксировали показания приборов по расходу газа на агрегат, раствора на абсорберы, сопротивлению абсорбера и температуры в регенераторах. В рабочем растворе определяли содержание МЭА, смолы,  $\text{CO}_2$ , а также вспениваемость и коррозионную активность раствора МЭА. В очищенном газе после абсорбера, в свежем синтез-газе после метанатора и регенераторных газах фотоколориметрическим методом определялось содержание оксидов азота.

Показатели работы узла очистки конвертированного газа раствором МЭА до и после введения в него нитрита калия представлены в табл.5.15 - 5.16.

Из табл.5.15 видно, что до введения  $\text{KNO}_2$  при нагрузке  $36,2 \div 37,0$  тыс.м<sup>3</sup>/ч по технологическому газу на агрегат в систему МЭА на очистку поступал конвертированный газ с содержанием  $\text{CO}_2$   $17,0 \div 17,36$  % об. На орошение абсорбера поз.301 подавали  $690 \div 740$  м<sup>3</sup>/ч «бедного» и  $650 \div 700$  м<sup>3</sup>/ч «полубедного» раствора МЭА. При этом сопротивление абсорбера колебалось в пределах  $0,75 \div 0,84$  ати при проектной норме  $0,65 \div 0,95$  ати. Содержание  $\text{CO}_2$  в газе после очистки составляло  $0,004 \div 0,015$  % при норме не более 0,1 %.

Как видно из табл.5.15 и до введения  $\text{KNO}_2$  в систему МЭА в газах на выходе из отделения очистки присутствовали оксиды азота, содержание которых составляло на выходе из абсорбера  $0,062 \div 0,16$  мг/м<sup>3</sup>, после регенераторов  $0,086 \div 0,2$  мг/м<sup>3</sup>. В свежем синтез-газе после метанатора оксиды азота отсутствовали.

В период промышленных испытаний  $\text{KNO}_2$  в качестве ингибитора процесса осмоления моноэтаноламина нагрузка по газу и раствору на абсорбер была практически такой же, как и до ввода  $\text{KNO}_2$ . Концентрация МЭА в растворе, поступающем на орошение абсорбера, составляла  $11,0 \div 11,6$  %. При этом остаточное содержание  $\text{CO}_2$  в свежем синтез-газе примерно оставалось таким же, как и до ввода  $\text{KNO}_2$  и колебалось в пределах  $0,009 \div 0,026$  % при регламентной норме не более 0,1 % об.

Для введение  $\text{KNO}_2$  в систему, как уже отмечалось ранее, в емкости поз.333 в «бедном» растворе в течение суток растворили 66 кг

Таблица 5.15 Режим работы абсорбера и регенераторов МЭА- очистки до и в период дозирования  $\text{KNO}_3$  в рабочий раствор моноэтаноламина.

N п/п	Нагрузка по техно- логиче- скому газу в печь первич- ного рифр- минга, тыс.м³/ч	Расход раствора МЭА, м³/ч				Со- про- тивле- ние абсор- бера, кгс/ см²	Температура рас- твор МЭА в кубах регенераторов, °С				Содержание СО₂ в газе, %		Насыщенный раствор МЭА на выходе из абсорбера поз.301	NO <sub>x</sub> в газе, мг/м³						
		в абсорбер поз.301	из абсорбера поз.301	«обедненный» II поток	в регенератор 303 А		в регенератор 303 Б	I поток	II поток	III поток	на входе в абсор- бер	на выходе из аб- сорбера		МЭА, %	смол. вещества, мг/лм³	высота пеннл, см	CO₂ в растворе г/лм³	из абсорбера поз. 301	из регенераторов поз.301 А/Б	из метанатора поз. 501
ДО ВВЕДЕНИЯ KNO₃																				
1.	36,2	685	690	780	780	780	0,75	121	123	121	124	17,36	0,014	11,9	-	18	-	0,140	0,200	отс.
2.	37,0	650	690	820	820	795	0,78	120	124	120	123	17,28	0,013	12,2	-	17	-	0,160	0,190	отс.
3.	37,0	700	700	820	820	820	0,78	120	124	120	122	17,20	0,015	10,7	-	21	-	0,062	0,086	отс.
4.	37,0	670	740	840	840	840	0,84	121	124	120	124	17,00	0,004	10,3	1,7	19	55,20	-	-	-
ПОСЛЕ ВВЕДЕНИЯ KNO₃																				
5.	37,5	600	710	740	810	810	0,75	122	124	122	124	17,10	0,009	11,6	1,51	16	54,85	0,380	4,10	отс.
6.	36,0	660	720	820	820	820	0,80	121	124	120	124	16,57	0,026	11,0	1,30	13	51,24	0,900	5,60	отс.
7.	35,5	660	690	800	780	780	0,80	119	122	119	122	17,16	0,015	11,2	0,85	14	52,51	0,090	0,18	отс.

$\text{KNO}_2$  и ввели в раствор, поступающий на орошение верхней части абсорбера. В течение следующих суток в систему ввели еще 66 кг  $\text{KNO}_2$ . При этом нитрит калия в рабочем растворе отсутствовал. В газах после абсорбера и регенераторов содержание оксидов азота составляло 0,38 и 4,1 мг/м<sup>3</sup>, соответственно. В синтез-газе после метанатора оксиды азота отсутствовали.

На следующий день в раствор еще ввели 33 кг  $\text{KNO}_2$ . Нитрит калия в рабочем растворе отсутствовал. В газе на выходе из абсорбера содержание оксидов азота составляло 0,9 мг/м<sup>3</sup>, из регенераторов - 5,6 мг/м<sup>3</sup>. В последующие сутки  $\text{KNO}_2$  не вводили, количество  $\text{NO}_x$  в газах после абсорбера и регенераторов уменьшилось и достигало 0,095 и 0,178 мг/м<sup>3</sup>, соответственно; после метанатора отсутствовало. Содержание смол в насыщенном растворе после абсорбера снизилось с 1,7 до 0,85 г/дм<sup>3</sup>, т.е. в 2 раза, что подтверждается результатами лабораторных исследований о возможности применения нитрита калия в качестве ингибитора процесса осмоления моноэтаноламина.

В период проведения обследования проводился контроль вспенивания раствора МЭА. Полученные результаты представлены в табл.5.15. Из таблицы видно, что в период испытаний высота пены насыщенного раствора после абсорбера колебалась в пределах 13÷16 см (норма не более 40 см) и не превышала высоту пены рабочего раствора (17÷21 см) до введения в него нитрита калия.

Из приведенных данных видно, что добавка  $\text{KNO}_2$  в раствор амина не нарушает гидродинамику процесса очистки.

Значительный интерес представляло изучение в промышленных условиях влияния нитрита калия на коррозионную активность раствора МЭА.

Результаты испытания на скорость коррозии образцов углеродистой стали 3 в рабочем растворе до и после введения в него нитрита калия представлены в табл.5.16.

Из данных, приведенных в табл.5.16 видно, что до введения  $\text{KNO}_2$  при концентрации МЭА в рабочем растворе 10,3 % скорость коррозии образцов стали 3 в среде насыщенного, «полубедного» и «бедного» растворов составляла 0,026; 0,013 и 0,01 мм/год, соответственно. Сталь 3 при такой скорости коррозии относится к III группе стойких металлов. После введения в раствор МЭА 165 кг  $\text{KNO}_2$  коррозионная активность раствора заметно снизилась и составляла 0,0044 мм/год для насыщенного и 0,0033 мм/год для «полубедного» растворов. Сталь 3 в среде такого раствора относится ко II группе весьма стойких металлов.

**Таблица 5.16. Результаты испытаний образцов углеродистой стали 3 в рабочем растворе МЭА до и после ввода в него  $\text{KNO}_2$  (температура испытаний - 80 °С).**

<b>N п/п</b>	<b>Наименование среды</b>	<b>Скорость коррозии, мм/год</b>	<b>Группа, балл</b>
<b>ДО ВВОДА <math>\text{KNO}_2</math></b>			
1.	«Бедный» раствор МЭА II потока после регенератора поз.303-А/Б.	0,011	III стойкие, 4 балл
2.	«Полубедный» раствор МЭА I потока после регенератора поз.303-А/Б.	0,013	III стойкие, 4 балл
3.	Насыщенный раствор МЭА на выходе из абсорбера поз.301	0,025	III стойкие, 4 балл
<b>ПОСЛЕ ВВОДА <math>\text{KNO}_2</math></b>			
4.	«Полубедный» раствор МЭА I потока после регенератора поз.303-А/Б.	0,0033	II весьма стойкие, 2 балл
5.	Насыщенный раствор МЭА на выходе из абсорбера поз.301	0,0044	II весьма стойкие, 2 балл

Как видно из приведенных данных, введение  $\text{KNO}_2$  в систему МЭА-очистки значительно снижает коррозионную активность рабочего раствора, что позволяет улучшить состояние оборудования и стабилизировать работу агрегата АМ-76.

Таким образом, в период промышленных испытаний  $\text{KNO}_2$  установлено, что:

- 1). Использование нитрита калия примерно на порядок снижает коррозионную активность раствора МЭА. Вспениваемость раствора и степень очистки газа от  $\text{CO}_2$  при этом не возрастает.
- 2). Введение нитрита калия в рабочий раствор снижает содержание смолистых веществ в насыщенном растворе МЭА на выходе из абсорбера.

Следовательно, предотвращая образование продуктов деградации амина в рабочем растворе, нитрит калия является ингибитором процесса окисления моноэтаноламина. По данной работе получен патент на изобретение [22].

### **Изучение различных добавок, повышающих эффективность абсорбции $\text{CO}_2$ раствором «Карсол» и МЭА.**

Для крупнотоннажных агрегатов аммиака одним из основных потребителей энергии является система очистки технологического газа от диоксида углерода. Поэтому критерием сравнения очистки газа, как и во всяких других случаях, является величина приведенных затрат и степень надежности процесса и оборудования.

На Горловском ОАО «Концерн Стирол» очистку газа от  $\text{CO}_2$  осуществляют хемосорбцией водным раствором моноэтаноламина и горячим водным раствором поташа, активированного диэтанолламином («Карсол»). Процесс поташной очистки проводят на агрегатах аммиака, для которых технологический процесс производства разработан фирмой «Келлогг Интернешен Корпорейшн», проект выполнен французской фирмой «Крезю Луар Ентреприз» (КЛЕ). На отечественных агрегатах АМ-76 для очистки применяют моноэтаноламиновый раствор.

В течение многих лет системы очистки усовершенствовались и при этом постоянно снижалась их энергоемкость.

Так фирмой «ICI» для очистки газа от  $\text{CO}_2$  был применен процесс с физическим растворителем «Селексол»; компрессор свежего газа установлен перед метанатором с тем, чтобы использовать тепло компрессии для повторного подогрева газа, поступающего на реакцию метанирования [19]. Эта система является наименее энергоемкой, но в ней трудно выделить более 70 %  $\text{CO}_2$ , чтобы использовать его в производстве карбамида.

Фирмой «Эксон Кемикалз» была применена усовершенствованная система очистки газа от  $\text{CO}_2$  с помощью карбоната калия, которая позволяет выделять 100 %  $\text{CO}_2$ , поступающего в дальнейшем на производство карбамида. Система потребляет больше энергии, чем физический процесс «Селексол», но химзатраты ниже [23].

Фирма «Haldor Topsoe» систематически снижает расход энергии на своих агрегатах большей частью за счет оптимизации уже имеющихся ступеней производства аммиака, а не за счет каких-то новых радикальных усовершенствований. Один из последних агре-

гатов, построенный в Индонезии, обладает низкозатратным процессом удаления диоксида углерода «Бенфилд Лоухид» [23].

Известны также варианты замены моноэтаноламиновой очистки на более сложные амины, такие, как метилдиэтаноламин который не так крепко связывает диоксид углерода и обладает меньшей коррозионной активностью по сравнению с МЭА-раствором. Его можно регенерировать также, как и раствор карбоната калия в усовершенствованной системе. Это позволяет снизить энергозатраты [23].

Метилдиэтаноламин (МДЭА) - это третичный амин, имеющий несколько преимуществ перед первичными (МЭА) и вторичными (диэтаноламин - ДЭА) аминами. Он обладает повышенной стабильностью. В отличие от МЭА и ДЭА растворитель МДЭА при взаимодействии с  $\text{CO}_2$  не образует карбаматы, которые при высокой температуре в регенераторе могут вступать в химическую реакцию с образованием коррозионно-активных продуктов распада. На установке с применением МДЭА для очистки газов от  $\text{CO}_2$  не используется ингибитор коррозии [24]. Замена в промышленных условиях 20 % раствора МЭА на 50 % раствор МДЭА позволила существенно уменьшить скорость циркуляции раствора амина, что обеспечивает значительную экономию пара, поступающего на привод насоса для циркуляции раствора амина. Отмечено, что теплота реакции взаимодействия МДЭА с  $\text{CO}_2$  примерно на 40 % ниже, чем при использовании первичных аминов. Чем ниже скорость циркуляции амина и теплота реакции, тем ниже расход пара, поступающего в кипятильники на регенерацию раствора.

Кроме того, изучение процесса регенерации смешанных растворителей  $\text{CO}_2$  на основе физических абсорбентов является актуальным в последнее время в связи с рядом преимуществ, которыми они обладают. Одним из таких преимуществ является возможность регенерации их за счет сброса давления при минимальных дополнительных затратах энергии. В связи с этим представляются интересные данные, полученные учеными ГИАП (г.Москва) на опытной стенде при исследовании десорбции  $\text{CO}_2$  из растворителей, содержащих метилдиэтаноламин [25].

Преимуществами данного абсорбента и его растворов, по сравнению с другими подобными, являются большая емкость, чрезвычайно низкая коррозионная активность, высокая селективность, меньшее по сравнению с первичными и вторичными аминами давление насыщенных паров, высокая стабильность.



Эксперименты проводили на стенде испытания растворителей, включающем узел подготовки газа, узлы абсорбции газа и регенерации раствора, а также необходимые контрольно-измерительные приборы. Давление и температуру в абсорбере меняли в пределах, соответственно, от 0,3 до 0,6 МПа и от 40 до 80 °С. Регенерацию раствора осуществляли сбросом давления до атмосферного, а также с последующим нагревом в регенераторе.

В табл.5.17 представлены характерные сравнительные показатели по десорбции  $\text{CO}_2$  из 38 % водного раствора МДЭА, 20 % водного раствора моноэтаноламина и смешанного растворителя на основе N-метилпирролидона.

Проведенные эксперименты показали, что количество диоксида углерода, выделившегося из раствора МДЭА после сброса давления, значительно больше по сравнению с данными, полученными на той же установке для раствора МЭА, и примерно такое же, как и для растворителя на основе N-метилпирролидона.

Отличительной чертой МДЭА является то, что сразу после сброса давления в дросселе выделяются 20÷50 % от общего количества выделенного в узле регенерации газа, что говорит о более медленной скорости десорбции по сравнению с растворами на N-метилпирролидоне. Однако даже при небольшом нагревании регенерированного раствора (до 70 °С) количество выделенного  $\text{CO}_2$  возрастает (в 1,5÷2,0 раза).

Проводились исследования, связанные с подбором активатора для ускорения процессов абсорбции и десорбции  $\text{CO}_2$  из раствора МДЭА.

Из литературы [25] известно, что установки абсорбционной очистки газа от  $\text{CO}_2$ , работающие по двухцикловой схеме, получают все большее распространение в химической технологии. Такие схемы состоят из двух циклов по грубо- и тонкорегенерированному раствору. Грубую регенерацию проводят сбросом давления, тонкую - нагревом.

Одной из важнейших задач при оптимизации работы установок такого рода является определение оптимального распределения потоков грубо- и тонкорегенерированного раствора.

Использование эксергетического метода позволило доказать положение имеющее важное практическое значение при решении поставленной задачи. Оптимальное, с точки зрения затрат тепла на регенерацию раствора, распределение потоков в любых (в независимости от используемого абсорбента) двухцикловых системах может

Таблица 5.17. Результаты исследований десорбции  $\text{CO}_2$  из растворов.

Состав раствора	Парциальное давление $\text{CO}_2$ в абсорбере, МПа	Температура раствора перед дросселем, °С	Количество выделившегося $\text{CO}_2$ после сброса давления, л $\text{CO}_2$ /л р-ра
1. 20 % МЭА + $\text{H}_2\text{O}$	0,6	60	2,93
2. 20 % МЭА + 12 % $\text{H}_2\text{O}$ + N - МП	0,48	56	4,96
	0,47	80	9,21
	0,67	80	12,05
3. 38 % МДЭА + $\text{H}_2\text{O}$	0,51	49	3,40
	0,51	58	5,04
	0,51	75	6,70
	0,61	51	6,50
	0,61	58	6,70
	0,61	77	8,10
	0,71	50	7,40
	0,71	59	8,20
	0,71	76	9,10

быть найдено лишь из условия минимума потерь эксергии в процессе абсорбции без проведения каких-либо итерационных расчетов.

Справедливость этого положения была подтверждена расчетным путем на трех примерах двухцикловых схем, использующих в качестве абсорбентов раствор моноэтаноламина в N-метилпирролидоне, горячие водные растворы моноэтаноламина и поташа. Сопоставление показателей оптимальных и неоптимальных вариантов расчета показали, что в оптимальном режиме работы установки затраты тепла могут быть снижены в 2-5 раз, в зависимости от используемого абсорбента.

Кроме того, в некоторых схемах распределение потоков, соответствующее минимальным затратам тепла, определяет также и минимальные капитальные вложения в установку. Последнее обусловлено тем, что уменьшение затрат тепла приводит к уменьшению габаритов теплообменного оборудования, что и определяет снижение общих капитальных затрат.

В ГИАП (г. Москва) разработан новый процесс очистки газа от диоксида углерода смешанным растворителем [25]. Частичная за-

мена воды на тетрагидрофурфуриловый спирт позволила снизить теплоемкость раствора и уменьшить затраты тепла, связанные с подогревом раствора до температуры кипения, а также уменьшить потери тепла с парогазовой смесью.

Промышленные испытания проводились на установке производительностью  $12000 \text{ м}^3/\text{ч}$  по очищенному газу. Процесс очистки от  $\text{CO}_2$  осуществлялся при атмосферном давлении в абсорбере диаметром 3 м с насадкой из колец Рашига ( $25 \times 25 \times 3$ ) и регенераторе диаметром 1,6 м с провальными тарелками.

Перед испытаниями была смонтирована линия подачи конденсата на промывные тарелки абсорбера и регенератора для улавливания паров ТГФС. Одновременно с отработкой режимов процесса проводили испытания коррозии образцов сталей. Концентрация ТГФС в рабочем растворе во время испытаний составляла  $30 \div 50 \%$  вес; концентрация МЭА -  $19 \div 22 \%$  вес.

В условиях абсорбера углеродистая сталь показала высокую коррозионную стойкость, скорость коррозии  $0,01 \text{ мм/год}$ . В нижней части регенератора скорость коррозии -  $0,1 \text{ мм/год}$ . В ходе испытаний были определены количества подаваемого конденсата для улавливания паров ТГФС и поддержания водного баланса в системе.

В процессе испытаний было отмечено растворение отложений с насадки и теплообменного оборудования, на что указывало снижение сопротивления в аппаратах и увеличение смол в растворе.

Также была проведена разгонка раствора под давлением регенерации. Содержание смол в растворе снизилось с  $9 \text{ г/дм}^3$  до  $1,4 \text{ г/дм}^3$ .

Технологические показатели нового процесса выявили ряд преимуществ по сравнению с водным раствором МЭА, заключающихся в следующем:

1. Удельный расход пара снижен в 1,5 раза при одной и той же нагрузке по газу.
2. Циркуляция раствора снижена на 25 % при одной и той же нагрузке по газу.
3. Производительность агрегата увеличена на 20 %.
4. Расходный коэффициент по моноэтаноламину снижен на  $0,2 \div 0,3 \text{ кг/т NH}_3$ .
5. Расходный коэффициент по тетрагидрофурфуриловому спирту составляет  $0,2 \div 0,3 \text{ кг/т NH}_3$ .

Достигнута более глубокая регенерация раствора до  $0,05 \div 0,1$  моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА.

Таким образом, использование нового абсорбента (на основе ТГФС и МЭА) показало эффективность данного способа очистки и перспективу его дальнейшего использования взамен водного МЭА, а также для промывки технологического оборудования. Причем, раствор после промывки может быть использован для технологической очистки газа от  $\text{CO}_2$  после удаления из него загрязнений (удаляются через систему разгонки раствора).

Запатентован способ очистки газов от  $\text{CO}_2$  водным раствором полиэтиленполиаминов, содержащих  $5 \div 25$  % вес. производных пиперазина [26]. Это позволяет снизить температуру регенерации на  $10 \div 15$  °С или повысить степень регенерации на  $10 \div 30$  % при одинаковой температуре.

В США запатентован способ очистки газовой смеси от  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в две ступени [27]. Первая ступень - газ контактирует в абсорбере с водным раствором, содержащим  $15 \div 45$  % карбоната калия и  $0,5 \div 5$  % аминоспирта при повышенном давлении и температуре близкой к температуре кипения абсорбирующего раствора при атмосферном давлении. Удаляется основное количество  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Вторая ступень - окончательная очистка раствором, содержащим  $10 \div 28$  % карбоната калия и  $6 \div 15$  % аминоспирта при повышенном давлении и температуре  $50 \div 90$  °С, что необходимо для обеспечения высокой эффективности очистки.

Из вышеизложенного, следует, что наибольший интерес представляют:

1. Способ замены моноэтаноламиновой очистки на метилдиэтаноламин [23]. Преимуществами данного абсорбента и его растворов являются большая емкость, чрезвычайно низкая коррозионная активность, высокая селективность, меньшее по сравнению с первичными и вторичными аминами давление насыщенных паров, высокая стабильность [25].
2. Использование на установках абсорбционной очистки газа от  $\text{CO}_2$ , работающих по двухцикловой схеме, в качестве абсорбента раствора моноэтаноламина в N-метилпирролидоне [23]. Применение данного метода при оптимальном режиме работы установки позволяет резко (в 2-5 раз) снизить затраты тепла.
3. Процесс очистки газа от диоксида углерода смешанным растворителем [25]. Частичная замена воды на тетрагидрофуру-

риловый спирт позволяет снизить теплоемкость раствора и уменьшить затраты тепла, связанные с подогревом раствора до температуры кипения, а также уменьшить потери тепла с парогазовой смесью. Отмечено растворение отложений с насадки и теплообменного оборудования, на что указывало снижение сопротивления в аппаратах и увеличение смол в растворе. Это подтвердилось при вскрытии аппаратов.

### **Повышение эффективности очистки конвертированного газа от $\text{CO}_2$ за счет введения новых добавок в рабочий раствор моноэтаноламина.**

Опыт эксплуатации агрегата АМ-76 на ОАО «Концерн Стирол» показал, что эксплуатация узла очистки конвертированного газа от  $\text{CO}_2$  раствором моноэтаноламина связана с большими энергозатратами для перекачивания и нагрева огромного количества сорбента.

Так в агрегате АМ-76 при плановом расходе электроэнергии 120 кВт·ч/т  $\text{NH}_3$  примерно 50 % этого расхода приходится на долю моноэтаноламиновой очистки.

Кроме того, в системе МЭА-очистки имеет место значительный расход пара на нагрев раствора до температуры регенерации в паровом кипятильнике поз.307 и турбин при эксплуатации насосов поз.315 и поз.314, подающих «бедный» и «полубедный» раствор, соответственно, на орошение верхней и средней части абсорбера поз.301.

В литературе [25] имеются сведения об использовании смешанных растворителей с применением моноэтаноламина для очистки конвертированного газа от  $\text{CO}_2$ , что позволяет снизить энергозатраты на данной стадии процесса производства аммиака.

В качестве добавок предлагается использовать тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС), метилдиэтаноламин (МДЭА) и N-метилпирролидон (N-МП).

В связи с этим в лабораторных условиях была проведена работа по выяснению влияния указанных добавок в 18 % водный раствор МЭА на эффективность очистки конвертированного газа от  $\text{CO}_2$  и регенерации поглотительного раствора.

Работа проводилась в два этапа.

На первом этапе изучалось влияние тетрагидрофурфурилового спирта, метилдиэтаноламина и N-метилпирролидона на эффек-

тивность очистки газа от  $\text{CO}_2$ .

На втором этапе изучалось влияние ТГФС и МДЭА в МЭА растворе на эффективность регенерации насыщенных растворов моноэтаноламина.

Работу проводили на лабораторной установке.

Для проведения работы готовили дозированные смеси диоксида углерода в азоте с содержанием  $17,87 \div 21,7$  % об.  $\text{CO}_2$ .

На очистку от  $\text{CO}_2$  газовую смесь подавали со скоростью 7 л/ч последовательно в два поглотителя, заполненных по 100 мл каждый исследуемым раствором. В качестве исследуемых растворов испытывали:

- исходный 18 % водный раствор;
- исходный раствор МЭА с добавками 10 и 20 % метилдиэтаноламина;
- исходный раствор с добавкой 30 % тетрагидрофурурилового спирта;
- исходный раствор с добавкой 25 и 50 % N-метилпирролидона.

Газ через исследуемые поглотители пропускали в течение 60 минут. Исследования проводили при атмосферном давлении, статических условиях по раствору, динамических по газу и при температуре раствора  $60^\circ\text{C}$ . Содержание  $\text{CO}_2$  в газе до и после очистки определяли на хроматографе и по полученным данным определялась поглотительная способность исследуемых растворов МЭА в отношении  $\text{CO}_2$ .

Регенерацию насыщенных растворов МЭА без добавок и с добавками ТГФС и метилдиэтаноламина проводили под атмосферным давлением путем кипячения проб растворов с обратным холодильником в течение 40 минут при температуре  $101 \div 104^\circ\text{C}$ .

Следует отметить, что исследуемые поглотители регенерировали только после полного насыщения их диоксидом углерода.

После насыщения и регенерации в растворах МЭА определялось содержание общего, свободного и связанного моноэтаноламина и  $\text{CO}_2$ .

По содержанию диоксида углерода в насыщенных и регенерированных растворах определялась эффективность их регенерации.

В период проведения работы определялась также вспениваемость и коррозионная активность исследуемых растворов. Полученные результаты представлены в табл.5.18 - 5.21.

**Таблица 5.18 Результаты очистки от диоксида углерода газовой смеси растворами МЭА, приготовленными из чистых веществ, без добавок и с добавками тетрагидрофурурилового спирта, N-метилпирролидона, метилдиэтаноламина.**

Условия опыта: Количество раствора - 200 мл.  
Скорость газа - 7 л/ч.  
Температура раствора - 60 °С.

N опы- та	Исследуемый раствор	Содержание CO <sub>2</sub> , %		Степень очистки газа от CO <sub>2</sub> , %
		в ис- ход- ном газе	в газе после про- пускания его че- рез раствор в те- чение 60 минут	
1.	Исходный 18 % рас- твор МЭА			
1.1.	-“-	21,70	0,04	99,8
1.2.	-“-	19,05	следы	100,0
1.3.	-“-	19,06	0,29	98,5
1.4.	-“-	19,06	следы	100,0
2.	Исходный раствор МЭА + 10 % МДЭА			
2.1.	-“-	21,70	следы	100,0
2.2.	-“-	19,05	0,02	99,9
2.3.	-“-	19,05	0,14	99,3
3.	Исходный раствор МЭА + 20 % МДЭА			
3.1.	-“-	19,8	следы	100,0
3.2.	-“-	19,8	0,05	99,7
3.3.	-“-	19,8	0,02	99,9
4.	Исходный раствор МЭА + 25 % N-метилпирролидона			
4.1.	-“-	17,87.	следы	100,0
4.2.	-“-	17,87	0,07	99,6
5.	Исходный раствор МЭА + 50 % N-метилпирролидона			
5.1.	-“-	18,50	0,04	99,8
5.2.	-“-	17,87	0,06	99,7
6.	Исходный раствор МЭА + 30 % ТГФС	20,21	0,02	99,9

В табл.5.18 приведены данные по очистке газа от  $\text{CO}_2$  исследуемыми поглотителями.

Из приведенных данных видно, что при очистке газа, содержащего  $17,87 \div 21,7\%$  об.  $\text{CO}_2$ , свежеприготовленным  $18\%$  водным раствором моноэтаноламина без и с добавкой  $10$  и  $20\%$  метилдиэтаноламина,  $25$  и  $50\%$  N-метилпирролидона и  $30\%$  ТГФС после пропускания газа через раствор в течение  $60$  минут содержание  $\text{CO}_2$  в очищенном газе составляло, соответственно, следы  $\div 0,29\%$ , следы  $\div 0,14\%$ , следы  $\div 0,05\%$ , следы  $\div 0,07\%$ ,  $0,04 \div 0,06\% \div 0,02\%$ .

При этом степень очистки от  $\text{CO}_2$ , соответственно, составляла  $98,5 \div 100\%$ ;  $99,3 \div 100\%$ ;  $99,7 \div 100\%$ ;  $99,6 \div 100\%$ ;  $99,7 \div 99,8\%$  и  $99,9\%$ .

Как видно из приведенных данных, с введением в раствор моноэтаноламина исследуемых добавок полнота очистки газа от  $\text{CO}_2$  осталась на таком же уровне, что и при использовании чистого МЭА.

Следовательно, добавки в раствор МЭА N-метилпирролидона, МДЭА и ТГФС не ухудшают очистку газа от  $\text{CO}_2$ .

Далее были проведены опыты по выяснению влияния добавки ТГФС и метилдиэтаноламина на эффективность регенерации насыщенных растворов МЭА. Для этого исследуемые поглотители насыщались газовой смесью с содержанием  $19 \div 20\%$   $\text{CO}_2$  до отсутствия в них свободного моноэтаноламина.

После каждой операции насыщения поглотителя проводили его регенерацию при кипячении в течение  $40$  минут при температуре  $101 \div 104^\circ\text{C}$ . На растворах без и с добавкой тетрагидрофурурилового спирта последовательно было проведено по четыре насыщения и регенерации; с добавкой  $10$  и  $20\%$  метилдиэтаноламина - по три насыщения и регенерации. Усредненные результаты проведенных испытаний приведены в табл.5.19.

По данным табл.5.19 после насыщения поглотительных растворов без добавки (опыт 1) и с добавкой  $30\%$  тетрагидрофурурилового спирта (опыт 2) содержание  $\text{CO}_2$  в них в среднем составляло  $58,4$  и  $57,6 \text{ г/дм}^3$ , соответственно, при карбонизации растворов  $0,50$  и  $0,49$  моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА.

После 4 кратной регенерации  $18\%$  водного раствора МЭА (опыт 1) остаточное содержание  $\text{CO}_2$  в нем в среднем составляло  $16,6 \text{ г/дм}^3$ , карбонизация регенерированного раствора  $0,145$  моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА.

В регенерированном растворе состава  $18\%$  МЭА +  $30\%$  ТГФС остаточное содержание  $\text{CO}_2$  составляло  $9,21 \text{ г/дм}^3$  при карбонизации



**Таблица 5.19 Усредненные данные по регенерации 18 % водного раствора МЭА без добавок и с добавками тетрагидрофурфурилового спирта и метилдиэтанолamina.**

N опы- та	Исследуемый раствор	Содержание CO <sub>2</sub> в растворе, г/дм <sup>3</sup>		Степень регенера- ции на- сыщен- ного рас- твора от CO <sub>2</sub> , %	Карбонизация рас- твора МЭА, моль CO <sub>2</sub> /моль МЭА	
		насы- щенном	регене- рирован.		насы- щенно- го	регенери- рованно- го
1.	18 % водный раствор МЭА	58,40	16,60	71,80	0,50	0,145
2.	18 % водный раствор МЭА + 30 % ТГФС	57,60	9,21	84,02	0,49	0,071
3.	18 % водный раствор МЭА + 10 % МДЭА	69,78	20,18	71,80	-	-
4.	18 % водный раствор МЭА + 20 % МДЭА	82,42	15,60	81,02	-	-

раствора 0,071 моль CO<sub>2</sub>/моль МЭА.

Как видно из приведенных данных регенерация насыщенного раствора моноэтаноламина с добавкой 30 % ТГФС происходит глубже.

Так после регенерации насыщенных растворов МЭА без добавки и с добавкой тетрагидрофурфурилового спирта полнота извлечения CO<sub>2</sub> из раствора составила, соответственно, 71,8 и 84,02 %, т.е. в результате введения ТГФС в раствор МЭА в количестве 30 % вес. эффективность его регенерации увеличилась на 12,2 %.

Наряду с тетрагидрофурфуриловым спиртом также изучалось влияние метилдиэтанолamina на эффективность регенерации насыщенных растворов МЭА.

Показано, что в насыщенном 18 % растворе МЭА с добавкой 10 % МДЭА содержание CO<sub>2</sub> составляло 69,78 г/дм<sup>3</sup> (опыт 3), в регенерированном растворе - 20,18 г/дм<sup>3</sup>. При этом степень регенерации поглотителя составляла 71,8 %, т.е. была практически такой же как и до введения МДЭА в раствор МЭА.

С увеличением добавки МДЭА в раствор МЭА до 20 % (опыт 4) содержание  $\text{CO}_2$  в насыщенном растворе возросло и составляло 82,42 г/дм<sup>3</sup>, в регенерированном - 15,6 г/дм<sup>3</sup>, степень регенерации насыщенного раствора возросла и достигала 81,2 %.

Показано, что без добавки и с добавкой в растворы МЭА 30 % тетрагидрофурфурилового спирта и 20 % метилдиэтанолamina полнота извлечения  $\text{CO}_2$  из растворов составила, соответственно, 71,8; 84,02 и 81,02 %.

Таким образом, введение тетрагидрофурфурилового спирта или метилдиэтанолamina в раствор МЭА в количестве 30 % и 20 %, соответственно, на 12,2 и 9,22 % повышает эффективность регенерации насыщенных растворов моноэтаноламина за счет более полного удаления  $\text{CO}_2$  из раствора.

Изучалось также влияние вышеуказанных добавок на вспениваемость раствора МЭА.

Данные по вспениваемости приведены в табл.5.20.

**Таблица 5.20 Результаты опытов по вспениванию раствора МЭА (приготовленного из чистых веществ) без добавок и с добавками тетрагидрофурфурилового спирта, N-метилпирролидона, метилдиэтанолamina.**

№ п/п	Исследуемый раствор	Высота пены, см
1.	Исходный 18 % водный раствор МЭА (I)	42
2.	Раствор I после пропускания через него газа в течение 60 минут	42
3.	Исходный 18 % водный раствор МЭА + 20 % МДЭА (II)	38
4.	Раствор II после пропускания через него газа в течение 60 минут	40
5.	Исходный 18 % водный раствор МЭА + 25 % N-метилпирролидона (III)	32
6.	Раствор III после пропускания через него газа в течение 60 минут	33

Показано, что вспениваемость исследуемых растворов была практически одинаковой и колебалась в пределах 32÷42 см при норме не более 40 см для рабочего раствора моноэтаноламина.

Таким образом, анализ данных исследований, приведенных в табл.5.17 - 5.20, показал, что введение в раствор МЭА добавок ТГФС, N-метилпирролидона и МДЭА не ухудшает степень очистки газа от  $\text{CO}_2$  и не вызывает вспениваемость моноэтаноламинового раствора.

Также изучалось влияние исследуемых добавок на коррозионную активность раствора МЭА. Испытания проводили на образцах из углеродистой стали 3.

Полученные результаты приведены в табл.5.21.

Как видно из таблицы, образцы стали 3 испытаны в среде свежеприготовленных растворов МЭА без добавки и с добавкой ТГФС, N-метилпирролидона и МДЭА до и после пропускания через растворы газовой смеси в течение 60 минут относятся ко II группе весьма стойких металлов. При этом скорость коррозии металла составляла  $0,0034 \div 0,0069$  мм/год (опыты 1-9).

После 4 кратного насыщения диоксидом углерода в течение 12 часов и последующих регенерациях 18 % раствора МЭА коррозионная активность его возросла в среднем на 1,5 порядка и колебалась в пределах  $0,22 \div 0,37$  мм/год (опыт 10). Образцы стали 3 в таких растворах относятся к IV группе относительно стойких металлов.

После 4 кратных насыщений и регенераций 18 % раствора МЭА с добавкой 30 % ТГФС коррозионная активность раствора снизилась и составляла  $0,0058$  мм/год против  $0,22 \div 0,37$  мм/год без добавки ТГФС. Образцы стали в таких растворах относятся к II группе весьма стойких металлов (опыт 11).

С введением в МЭА раствор 10 и 20 % метилдиэтанонамина, 3 кратного его насыщения и регенераций коррозионная активность их составляла  $0,011$  и  $0,0076$  мм/год, соответственно, образцы стали 3 в таких растворах относятся к группе стойких и весьма стойких металлов (опыт 12 и 13).

Из приведенных данных видно, что присутствие 30 % ТГФС или 20 % МДЭА в регенерированном растворе МЭА понижает его коррозионную активность в 3-4 раза.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что:

1. Введение в свежеприготовленный 18 %-водный раствор МЭА тетрагидрофурфурилового спирта, N-метилпирролидона и метилдиэтанонамина не ухудшает очистку газа от  $\text{CO}_2$  и не влияет на его вспениваемость.
2. Степень регенерации насыщенного 18 % раствора МЭА составляла 71,8 %. С добавкой в раствор 30 % тетрагидрофурфурило-

**Таблица 5.21 Результаты испытаний образцов углеродистой стали 3 в растворе МЭА (приготовленном из чистых веществ) без добавок и с добавками тетрагидрофурурилового спирта, N-метилпирролидона и метилдиэаноламина.**  
Условия опыта: Температура - 80 °С.

Исследуемые растворы	Скорость коррозии, мм/год	Группа стойкости, балл
Свежеприготовленный водный раствор МЭА:		
1. 18 % МЭА	0,0043	II группа, весьма стойкие, 2 балл
2. 18 % МЭА + 10 % МДЭА	0,0046	“ - “
3. 18 % МЭА + 20 % МДЭА	0,0042	“ - “
4. 18 % МЭА + 25 % N- метилпирролидона	0,0051	“ - “
5. 18 % МЭА + 50 % N- метилпирролидона	0,0034	“ - “
Свежеприготовленный водный раствор МЭА после пропускания через него газовой смеси в течение 60 минут:		
6. 18 % МЭА + 10 % МДЭА	0,0043	II группа, весьма стойкие, 2 балл
7. 18 % МЭА + 20 % МДЭА	0,0051	“ - “
8. 18 % МЭА + 25 % N- метилпирролидона	0,0069	II группа, весьма стойкие, 3 балл
9. 18 % МЭА + 50 % N- метилпирролидона	0,0037	II группа, весьма стойкие, 2 балл
10. 18 % МЭА после 4 кратных насыщений и регенераций	0,22 – 0,37	IV группа, относительно стойкие, 6 балл
11. 18 % МЭА + 30 % ТГФС после 4 кратных насыщений и регенераций	0,0058	II группа, весьма стойкие, 2 балл
12. 18 % МЭА + 10 % МДЭА после 4 кратных насыщений и регенераций	0,0110	III группа, стойкие, 4 балл
13. 18 % МЭА + 20 % МДЭА после 3 кратных насыщений и регенераций	0,0076	II группа, весьма стойкие, 3 балл

вого спирта и 20 % метилдиэтанолamina степень регенерации насыщенного раствора возросла и составляла 84,02 и 81,02 %, соответственно.

3. Введение ТГФС и метилдиэтанолamina в раствор МЭА в количестве 30 и 20 %, соответственно, на 12,2 и 9,22 % повышает эффективность регенерации насыщенных растворов МЭА за счет более полного удаления  $\text{CO}_2$  из раствора и снижает коррозионную активность раствора в 1,5÷3 раза.

**Технико-экономическое обоснование по переводу  
МЭА-очистки агрегата АМ-76 на раствор МЭА,  
модифицированный добавками тетрагидрофурфурилового  
спирта и метилдиэтанолamina.**

Технико-экономический расчет от использования добавок тетрагидрофурфурилового спирта и метилдиэтанолamina в рабочем растворе моноэтанолamina, применяемого для очистки конвертированного газа от  $\text{CO}_2$  агрегата АМ-76, проведен по соответствующим поглотителям:

- І поглотитель - 18 % водный раствор МЭА,  
ІІ поглотитель - 18 % водный раствор МЭА + 30 % ТГФС,  
ІІІ поглотитель - 18 % водный раствор МЭА + 20 % МДЭА.

Введение добавки ТГФС и МДЭА в раствор МЭА в количестве 30% и 20%, соответственно, повышает эффективность регенерации насыщенных растворов МЭА на 12 % и 9 %.

Для расчета принимаем:

- количество  $\text{CO}_2$ , поступающего с конвертированным газом для поглощения в абсорбере, равное 37 150  $\text{нм}^3/\text{ч}$  (исходя из материального баланса агрегата АМ-76 [28]);
- фактическая концентрация МЭА в рабочем растворе - 17,96 %;
- содержание  $\text{CO}_2$  в насыщенном растворе МЭА - 81,7  $\text{г/дм}^3$ ,
- " - в «полубедном» растворе МЭА І потока - 45,3  $\text{г/дм}^3$ ,
- " - в «бедном» растворе МЭА ІІ потока - 22,6  $\text{г/дм}^3$ .

Для дальнейшего расчета данные степени карбонизации растворов приведены в табл. 5.22.

Суммарная поглотительная способность растворов в отношении  $\text{CO}_2$ :

І поглотитель:

$$0,5 \cdot (0,63 - 0,17) + 0,5 \cdot (0,63 - 0,35) = 0,37 \text{ моль } \text{CO}_2/\text{моль МЭА}$$

Таблица 5.22 Карбонизация рабочего раствора МЭА без и с добавками ТГФС и МДЭА.

Наименование поглотителя	Содержание CO <sub>2</sub> в растворе МЭА, г/дм <sup>3</sup>			Степень карбонизации раствора, моль CO <sub>2</sub> / моль МЭА			Степень регенерации р-ра %
	насыщенном	«полу-бедном» I потока	«бедном» II потока	насыщенного	«полу-бедного» I потока	«бедного» II потока	
I поглотитель 17,96 % МЭА + H <sub>2</sub> O	81,7	45,3	22,6	0,63	0,35	0,17	72
II поглотитель 17,96 % МЭА + 30 % ТГФС + H <sub>2</sub> O	81,7	45,3	13,1	0,63	0,35	0,10	84
III поглотитель 17,96 % МЭА + 20 % МДЭА + H <sub>2</sub> O	81,7	45,3	15,5	0,63	0,35	0,12	81

II поглотитель:

$$0,5 \cdot (0,63 - 0,10) + 0,5 \cdot (0,63 - 0,35) = 0,41 \text{ моль CO}_2 / \text{моль МЭА}$$

III поглотитель:

$$0,5 \cdot (0,63 - 0,12) + 0,5 \cdot (0,63 - 0,35) = 0,395 \text{ моль CO}_2 / \text{моль МЭА}$$

Для поглощения 37150 нм<sup>3</sup>/час CO<sub>2</sub> (из конвертированного газа с концентрацией 17,41% CO<sub>2</sub>) расходуется 17,96% раствор МЭА I и II потоков в количестве:

I поглотитель

$$\frac{37150}{0,37 \cdot 2,96 \cdot 22,4} = 1514,32 \text{ м}^3 / \text{ч},$$

II поглотитель

$$\frac{37150}{0,41 \cdot 2,96 \cdot 22,4} = 1366,58 \text{ м}^3/\text{ч},$$

III поглотитель

$$\frac{37150}{0,395 \cdot 2,96 \cdot 22,4} = 1418,48 \text{ м}^3/\text{ч},$$

где

$$\frac{179,6}{61} = 2,96 - \text{концентрация МЭА в растворе, моль.}$$

Раствор МЭА после насыщения поступает на десорбцию  $\text{CO}_2$  в два параллельно работающие регенераторы-рекуператоры поз.303 А/Б.

Окончательная десорбция  $\text{CO}_2$  происходит в выносных кипятыльниках поз.306 А/Б и поз.307.

Тепло, необходимое для регенерации, сообщается горячим конвертированным газом, поступающим из агрегата конверсии в газосы кипятыльники поз.306 А/Б.

Недостающее количество тепла передается раствору через паровой кипятыльник поз.307, в который поступает увлажненный пар с давлением не более 0,7 МПа (7 кгс/см<sup>2</sup>) и термодинамической температурой (170÷180 °С).

Расход тепла с конвертированным газом из отделения конверсии составляет - 33 500 000 ккал/ч [28].

### **I. Расчет недостающего количества тепла с паром ( $P=7\text{атм}$ ) в паровой кипятыльник поз.307 для десорбции $\text{CO}_2$ из поглотителей МЭА без и с добавками ТГФС и МДЭА.**

1. Определим тепловую нагрузку на кипятыльник поз.307 по формуле [29]:

$$Q = \frac{L}{3600} \cdot C_p \cdot (t_k - t_n), \text{ вт} \quad (5.47)$$

где

$L$  - количество раствора МЭА, поступающего в кипятыльник поз.307, кг/ч,

$C_p$  - удельная теплоемкость раствора МЭА, дж/кг · град.,

$t_k, t_n$  - температура раствора МЭА на входе и выходе из кипятыльника поз.307, °С.

Согласно проекту агрегата АМ-76, примерно 50 % рабочего раствора МЭА поступает в нижнюю секцию регенераторов поз.303 А/Б.

Поверхность теплообмена составляет:

двух газовых кипяtilьников поз.306 А/Б -  $2250 \text{ м}^2$  ( $2 \cdot 1125 \text{ м}^2$ ),  
парового поз.307 -  $672 \text{ м}^2$ .

Суммарная поверхность теплообмена кипяtilьников поз.307 и 306 А/Б составляет  $2922 \text{ м}^2$ , на которую поступает  $757,16 \text{ м}^3/\text{ч}$  поглотителя МЭА (I) без добавок, тогда на паровой кипяtilьник поз.307 с поверхностью  $672 \text{ м}^2$  поступает поглотитель (I) в количестве :

$$\frac{757,16 \cdot 672}{2922} = 174,13 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

При использовании поглотителя (I) и расходе его в нижнюю часть регенератора  $1514,32 : 2 = 757,16 \text{ м}^3/\text{ч}$  на паровой кипяtilьник поступает  $174,13 \text{ м}^3/\text{ч}$  раствора МЭА.

При использовании поглотителя (II) с добавкой 30% ТГФС и его расходе в нижнюю часть регенератора  $1366,58 : 2 = 683,29 \text{ м}^3/\text{ч}$  на паровой кипяtilьник поз.307 поступает  $157,14 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

При использовании поглотителя III с добавкой 20% МДЭА и его расходе в нижнюю часть регенератора  $1418,4 : 2 = 709,24 \text{ м}^3/\text{ч}$ , на паровой кипяtilьник поступает  $163,11 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Удельную теплоемкость растворов МЭА без и с добавками ТГФС и МДЭА путем интерполяции рассчитываем по литературе [5]:

для I пог -  $C_p$  -  $4,230 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$  при  $\alpha = 0,17 \text{ моль } \text{CO}_2/\text{моль МЭА}$   
II пог. -  $C_p$  -  $4,167 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$  при  $\alpha = 0,10 \text{ моль } \text{CO}_2/\text{моль МЭА}$   
III пог. -  $C_p$  -  $4,186 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$  при  $\alpha = 0,12 \text{ моль } \text{CO}_2/\text{моль МЭА}$

По таблице состояния насыщенного пара [30] определяем параметры теплоносителя:

при Р пара = 7 атм и  $t = 164,17 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

i -  $165,7 \text{ ккал/кг}$  - энтальпия кипящей воды,

i -  $659,9 \text{ ккал/кг}$  - энтальпия сухого насыщенного пара,

r -  $494,2 \text{ ккал/кг град}$  ( $2\,075\,000 \text{ Дж/кг} \cdot \text{град}$ ) - теплосодержание пара при указанных параметрах.

Для расчета тепловой нагрузки парового кипяtilьника поз.307 принимаем начальную температуру раствора МЭА  $t_n = 125 \text{ }^\circ\text{C}$ , температуру раствора МЭА на выходе из кипяtilьника  $t_k = 159 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Тепло, необходимое для подогрева вышеуказанных поглотителей в кипятильнике поз.307, равно:

для нагрева I поглотителя

$$\frac{174,13 \cdot 1020}{3600} \cdot 4230 \cdot 34 = 7131101,49 \text{ вт},$$

-"- II поглотителя

$$\frac{157,14 \cdot 1020}{3600} \cdot 4167 \cdot 34 = 6340679 \text{ вт},$$

-"- III поглотителя

$$\frac{163,11 \cdot 1020}{3600} \cdot 4186 \cdot 34 = 6610319,66 \text{ вт},$$

где

1020 - плотность раствора МЭА, кг/м<sup>3</sup>,

3600 - перевод часов в секунды.

При этом расход пара для нагрева указанных поглотителей составит:

для I поглотителя

$$\frac{7131101,49}{2075000} = 3,4356 \text{ кг/с или } 12368 \text{ кг/ч},$$

для II поглотителя

$$\frac{6340679}{2075640} = 3,0544 \text{ кг/с или } 10997 \text{ кг/ч},$$

для III поглотителя

$$\frac{6610319,66}{2075640} = 3,1847 \text{ кг/сек или } 11464 \text{ кг/ч}.$$

## **II. Расход оборотной воды, поступающей в водяные холодильники поз.357, 358 для охлаждения раствора МЭА**

Согласно проекту агрегата АМ-76 из встроенных теплообменников регенераторов-рекуператоров раствор МЭА I и II потока выходит с температурой 60÷70 °С.

Дальнейшее охлаждение регенерированного раствора I потока происходит в воздушном холодильнике поз. 313 с доохлаждением в водяном холодильнике поз.358, а II потока, соответственно, в воздушном холодильнике поз.312 и водяном - поз.357. На охлаждение раствора МЭА в холодильники поз.357 и поз.358 подается оборот-

ная вода .

Расчет охлаждающей воды, поступающей в холодильники поз. 357, 358, определяем по формуле [28, 29]:

$$g = 0,33 \cdot 0,98 \cdot \frac{L \cdot C_{p,гор.} (t_k - t_n)_{гор.}}{C_{p,хол.} (t_k - t_n)}, \text{ м}^3/\text{ч} \quad (5.48)$$

где

$L$  - расход горячего теплоносителя,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ,

$C_p$  - удельная теплоемкость горячего и холодного теплоносителя  $\text{дж}/\text{кг} \cdot \text{град}$ ,

$t_k, t_n$  - начальная и конечная температура, соответственно, горячего и холодного теплоносителя,  $^{\circ}\text{C}$ ,

0,33 - коэффициент загрузки по времени холодильников поз.357, 358, в связи с их работой только в летнее время.

Принимаем :

$t_n$  начальная для раствора МЭА (гор.) =  $40^{\circ}\text{C}$ ,

$t_k$  конечная фактическая (гор.) =  $60^{\circ}\text{C}$ ,

$(t_{кон} - t_{нач})$  холодного =  $14^{\circ}\text{C}$ .

Для I поглотителя

$$g_I = 0,33 \cdot 0,98 \cdot \frac{1514,32(60-40) \cdot 4230}{4190 \cdot 14} = 706 \text{ м}^3/\text{ч},$$

для II поглотителя

$$g_{II} = 0,33 \cdot 0,98 \cdot \frac{1366,58(60-40) \cdot 4167}{4190 \cdot 14} = 627,87 \text{ м}^3/\text{ч},$$

для III поглотителя

$$g_{III} = 0,33 \cdot 0,98 \cdot \frac{1418,48(60-40) \cdot 4186}{4190 \cdot 14} = 654,49 \text{ м}^3/\text{ч},$$

### III. Расчет расхода электроэнергии

$$N = \frac{Q \cdot j \cdot H}{3600 \cdot 102 \cdot \eta_{кнд}} \text{ кВт} / \text{ч} [31], \quad (5.49)$$

где

$Q$  - объемная производительность (подача) насоса,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ,

$j$  - удельный вес перекачиваемой жидкости,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ,

$H$  - полный напор, развиваемый насосом, в м столба перекачиваемой жидкости,

$\eta_{кнд}$  - насосной установки, представляющий собой произведение  $\eta_{кнд}$  насоса,  $\eta_{кнд}$  передачи,  $\eta_{кнд}$  двигателя.

Для подачи раствора МЭА I и II потока из регенераторов-рекуператоров поз. 303 А/Б в абсорбер поз.301 применяются центробежные насосы поз.317 (для I потока) и поз.316 (для II потока) с приводом от электродвигателя.

Принимаем для расчета расхода электроэнергии, потребляемой двигателем насосов поз.317 и поз.316:

$$N = 92 \text{ м.в.ст.},$$

$$\text{кпд насоса} = 0,7,$$

$$\text{кпд электродвигателя} = 0,9.$$

В работе находятся 2 насоса.

При подаче в абсорбер:

$$\text{I поглотителя: } N = \frac{1514,32 \cdot 92 \cdot 1000}{3600 \cdot 102 \cdot 0,7 \cdot 0,9} = 602,23 \text{ квт/ч},$$

$$\text{II поглотителя: } N = \frac{1366,58 \cdot 92 \cdot 1000}{3600 \cdot 102 \cdot 0,7 \cdot 0,9} = 543,48 \text{ квт/ч},$$

$$\text{III поглотителя: } N = \frac{1418,48 \cdot 92 \cdot 1000}{3600 \cdot 102 \cdot 0,7 \cdot 0,9} = 564,1 \text{ квт/ч},$$

Результаты проведенных выше расчетов приведены в табл.5.23.

### Очистка диоксида углерода от водорода

Диоксид углерода, выделяющийся при регенерации раствора МЭА или «Карсол» обычно используется в производстве карбамида. Продукционный диоксид углерода, полученный при регенерации МЭА- раствора в агрегате АМ-76 обладает необходимой чистотой в соответствии с требованиями производства карбамида (содержание  $\text{H}_2$  н.б. 0,02 %).

Диоксид углерода, получаемый при регенерации раствора «Карсол», обычно содержит 1-2 % водорода. Для очистки  $\text{CO}_2$  от водорода в цехах карбамида строят установки каталитического дожигания водорода. Наличие такой установки в схеме производства карбамида увеличивает себестоимость карбамида и, как правило, из-за сопротивления слоя катализатора реактора дожигания создает дополнительные трудности при эксплуатации цеха по производству карбамида.

Фирма «INS» (г. Пулава, Польша) предлагает установку по очистке диоксида углерода от водорода в специальных аппаратах, т.е. фирма «INS» предлагает реконструкцию узла очистки конвертированного газа от  $\text{CO}_2$ .

Таблица 5.23 Показатели технико-экономического обоснования.

Показатели	I погло- титель состав: 17,96 % МЭА + H <sub>2</sub> O	II погло- титель состав: 17,96 % МЭА + 30 % ТГФС + H <sub>2</sub> O	III погло- титель состав : 17,96 % МЭА + 20 % МДЭА + H <sub>2</sub> O
1. Нагрузка по CO <sub>2</sub> , поступающего с газом в абсорбер, м <sup>3</sup> /ч	37 150	37 150	37 150
2. Расход раствора МЭА, м <sup>3</sup> /ч	1 514,32	1 366,58	1 418,48
3. Концентрация CO <sub>2</sub> в газе на входе в абсорбер, %	17,41	17,41	17,41
4. Содержание CO <sub>2</sub> , г/дм <sup>3</sup> :			
в насыщенном растворе	81,7	81,7	81,7
в «полубедном» растворе МЭА, выходящим I потоком	45,3	45,3	45,3
в «бедном» растворе МЭА, выходящим II потоком	22,6	13,07	15,5
5. Степень карбонизации растворов, моль CO <sub>2</sub> /моль МЭА:			
насыщенного раствора	0,63	0,63	0,63
«полубедного» раствора I потока	0,35	0,35	0,35
«бедного» раствора II потока	0,17	0,10	0,12
6. Расход электроэнергии для подачи раствора I и II потоков насосами поз.317 и поз.316, кВт/ч	602,23	543,48	564,1
7. Расход охлаждающей оборотной воды в водяные х-ки поз.358 (I поток), поз.357 (II поток), м <sup>3</sup> /ч	706	627,89	654,49
8. Расход пара в паровой кипя- тильник поз.307, кг/ч	12 368	10 997	11 465

### Описание технологической схемы.

Насыщенный раствор «Карсол» (рис.5.6) выходит из нижнего куба абсорберов поз.101-ЕА/ЕВ, поступает на гидравлические турбины поз.107-АНТ и поз.107-ВНТ, которые рекуперируют энергию давления в абсорберах и одновременно выполняют роль регулятора уровня. В случае останова турбин регулирование уровня в абсорберах производится байпасными клапанами.

Пройдя турбины (или регулирующие уровень клапана) после сброса давления раствор «Карсол» поступает в два независимо работающих аппарата - сепараторы инертных поз.С 550А (С 557А) и поз. С 550В (С 557В). В этих аппаратах из раствора «Карсол» десорбируются инертные газы, водород вместе с небольшим количеством  $\text{CO}_2$  и парами воды.

Процесс протекает благодаря развертке поверхности жидкости в аппарате, а также применению противовращательных плит специальной конструкции, противодействующих уносу газом жидкости. Этот процесс и устройство аппаратов являются НОУ-ХАУ фирмы и поэтому авторы не вправе детализировать описание.

В аппаратах поддерживается давление порядка 0,55÷0,65 МПа абс.

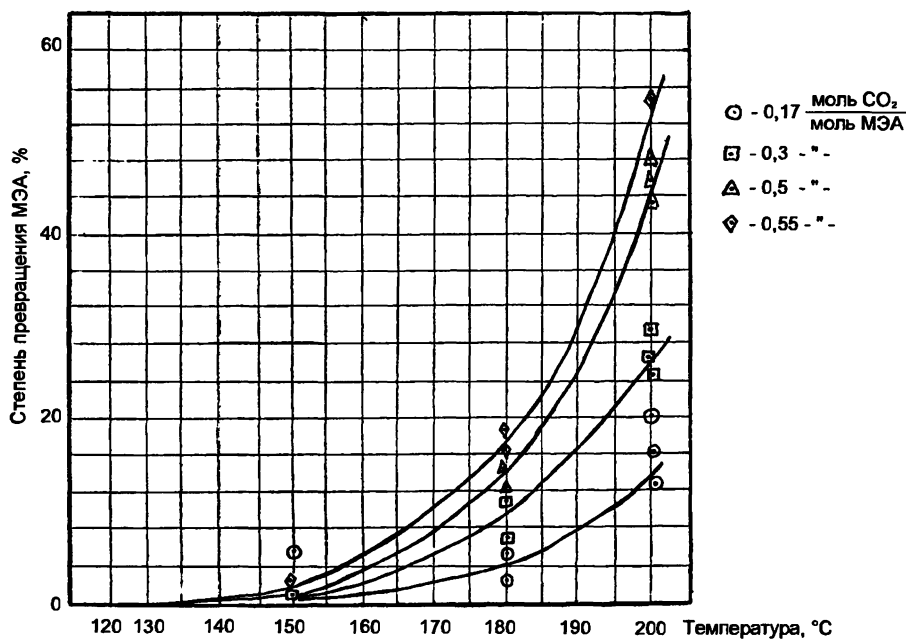
В каждом аппарате выделяется 100÷300  $\text{нм}^3/\text{ч}$  газовой смеси следующего состава:

$\text{H}_2$	-	25 ÷ 40 %
$\text{CO}_2$	-	50 ÷ 70 %
$\text{N}_2$	-	5 ÷ 10 %
$\text{CO}$ , $\text{CH}_4$ , $\text{Ar}$	-	менее 0,5 %

Инертные газы, выделившиеся в сепараторе, поступают в абсорбционную колонну, поз.К 551А/В (К 558 А/В) установленную непосредственно на сепараторе. В колонне на насадке выделившиеся газы контактируют с потоком регенерированного («бедного») раствора «Карсол», являющегося общей частью основного потока после холодильника поз.108-С. Расход «бедного» раствора на каждый из абсорберов инертного газа составляет 6  $\text{м}^3/\text{ч}$ . Целью этой операции является удаление  $\text{CO}_2$  из потока инертных газов. Содержание диоксида углерода в уходящих инертных газах составляет около 10 % об. Насыщенный раствор поступает в сепаратор инертных газов, а инертные газы из абсорбера направляются либо на сжигание, либо в атмосферу.

После удаления инертных газов раствор «Карсол» поступает из десорберов в регенераторы поз.102-ЕА/ЕВ. Из раствора, который

полностью лишен инертных газов по вышеописанному способу при регенерации, получают  $\text{CO}_2$  чистотой  $99,8 \div 99,9$  % об. Содержание водорода в  $\text{CO}_2$  при этом составляет меньше 0,1 % об. Таким образом, надобность в установке дожигания водорода в цехе карбамида отпадает.



**Рис. 5.1** Зависимость степени превращения МЗА от температуры при различных концентрациях  $\text{CO}_2$  в растворах.

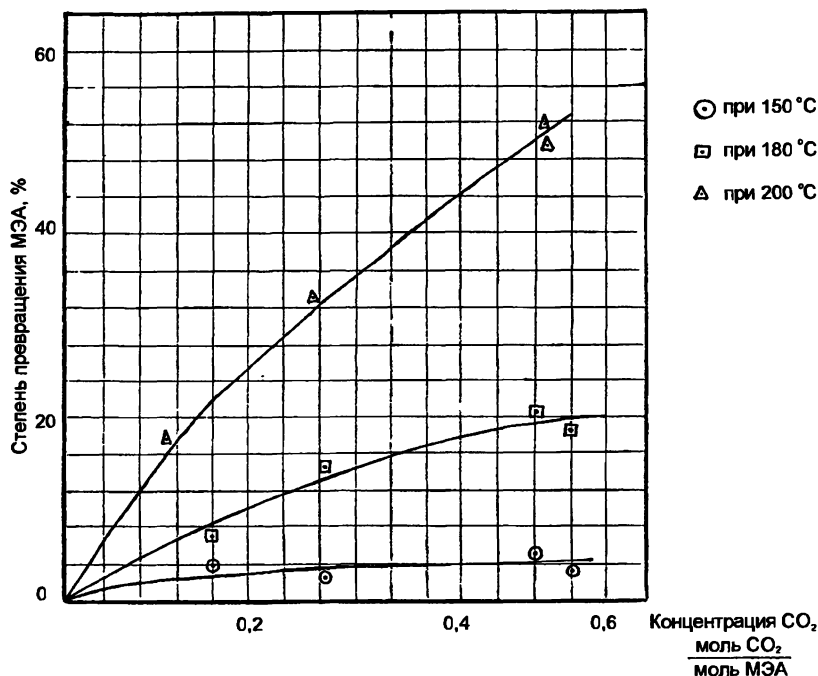


Рис. 5.2 Зависимость степени превращения МЭА от концентрации  $\text{CO}_2$  в растворах при различных температурах.



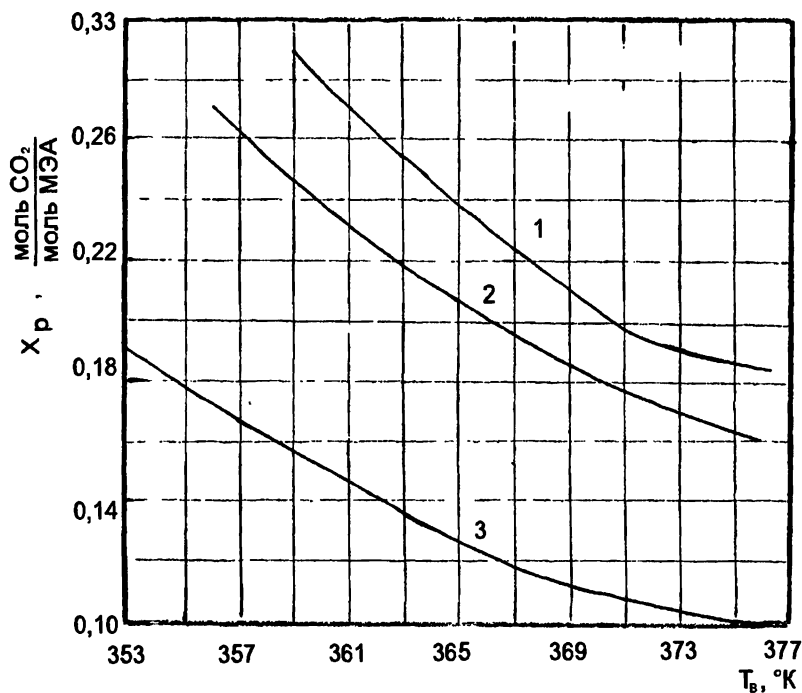


Рис. 5.3 Зависимость содержания  $\text{CO}_2$  в регенерированном растворе от температуры парогазовой смеси, покидающей регенератор.

1 - насадочный регенератор;

2 - опытный тарельчатый регенератор (7 тарелок);

3 - тарельчатый регенератор (14 тарелок).

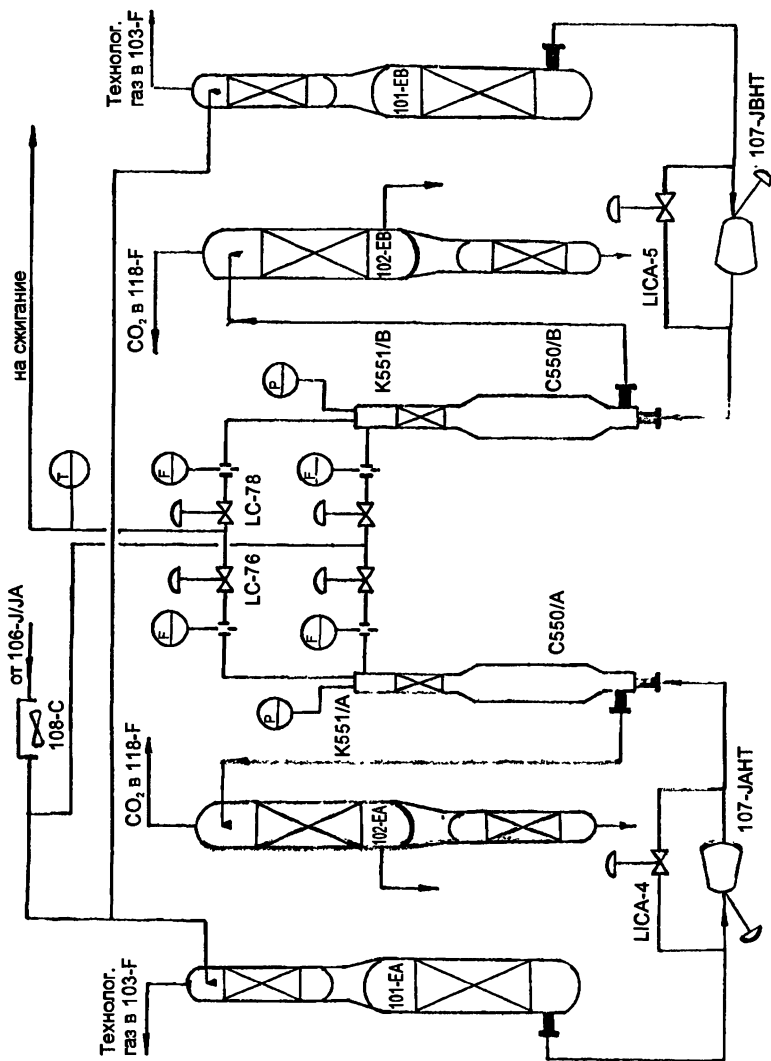


Рис. 5.4 Очистка диоксида углерода от водорода в процессе очистки газа от  $\text{CO}_2$  раствором «Карсол».

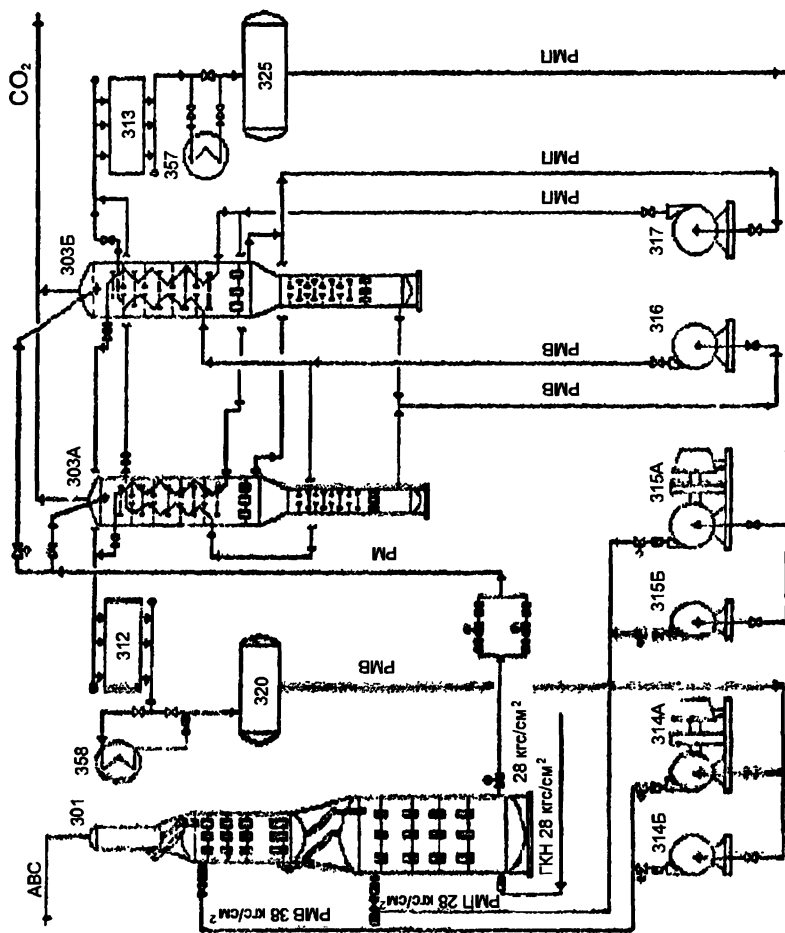


Рис. 5.5 МЭА-очистка конвертированного газа агрегата АМ-76. Проект ГИАП (г. Москва).

## Литература.

1. Рамм В.М. Абсорбция газов.- М.: Химия, 1966. - 768 с.
2. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. - М.: Химия, 1971. - 784 с.
3. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амахина Е.А. Коллоидная химия. - М.: Московский университет. 1982. - 284 с.
4. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. - М.: Химия, 1983. - 264 с.
5. Справочник азотчика. - М.: Химия, 1986. - Т.1. - 512 с.
6. Бласяк Е. Технология связанного азота. - М.: Хим. литература, 1961.- С.323-333.
7. Отчет предприятия п/я В-8547. Обследование цеха моноэтаноламиновой очистки. 1967.- ч.П.
8. Отчет предприятия п/я Р-6603 по теме 83-66-2. Очистка конвертированного газа от двуокиси углерода. т.2.
9. //Химическая промышленность. - М.: Химия, 1967. N8.- С.610.
10. Егоров Н.Н. Очистка от серы коксовального газа и других горючих газов. - М.: Metallurgizdat, 1960. 341 с.
11. Гридин И.Д. и др. Опыт использования тарельчатых колонн в действующих цехах моноэтаноламиновой очистки аммиачных заводов// Химическая промышленность. - М.: Химия. 1968.-N10.- С.746.
12. //Химическая промышленность. - М.:Химия, 1968. - N11. - С.844.
13. Отчет п/о «Стирол» по теме: Оказание технической помощи при освоении крупнотоннажного производства аммиака на базе природного газа. Горловка. 1980. - 20 с.
14. АС. N 1063445. В01Д 53/14. Способ очистки газов от двуокиси углерода/ Кравченко Б.В., Лященко А.И., Никитина Э.Ф., Иванников В.В., Петренко В.В., Корона Г.Н., Коротких Л.В. N 3449060. Заявл. 08.06.82. Оpubл. 30.12.83.
15. Пат. N 1695553 Р.Ф., В01Д 53/14. Абсорбент для очистки газов от диоксида углерода / Кравченко Б.В., Островская А.И., Никитина Э.Ф., Пахно Е.Н., Лозовая В.И., Пильноватых Л.В. (Украина).- N4712423. Заявл.3.09.89. Оpubл.25.06.93.
16. Пат. N 2054958 Р.Ф., В01Д 53/14. Абсорбент для очистки газов от диоксида углерода / Никитина Э.Ф., Польхоха А.М., Кравченко Б.В., Островская А.И., Стасюк Л.М., Демиденко И.М., Заблуда М.В., Ролик В.В., Фоменко С.Д., Коломийченко В.В., Артю-

- шин С.Ю., Рукавцова М.Г., Пахно Е.Н. (Украина).- N 4920031. Заявл. 18.0191. Оpubл. 27.02.96.
17. Пат. N 1981362 P.Ф., B01Д 53/14, B01Д 53/34. Способ очистки газов от двуокиси углерода / Нититина Э.Ф., Янковский Н.А., Польоха А.М., Кравченко Б.В., Островская А.И., Стасюк Л.М., Добровольский В.С., Демиденко И.М., Коломийченко В.В. N 5016639. Заявл.8.09.91. Оpubл.20.03.93.
  18. Ройтер В.А. Каталитические свойства веществ. Киев.: Наукова Думка, 1968. - 1463 с.
  19. Семенова Т.А. Очистка технологических газов.- М.:Химия. 1977.- С.205-215.
  20. Язвикова Н.В. Автореферат. Химические превращения моноэтаноламина при очистке газов от диоксида углерода. - М.:ГИАП, 1972.
  21. Отчет п/о «Стирол» по внеплановым работам сектора по проблемам аммиака и катализаторов. Горловка. 1992. - С.25-36.
  22. Пат. N 2087182 P.Ф., B01Д 53/14. Способ очистки технологического газа растворами этаноламинов в производстве аммиака / Янковский Н.А., Нититина Э.Ф., Польоха А.М., Кравченко Б.В., Островская А.И., Стасюк Л.М., Демиденко И.М., Козлов В.Ф., Соколюк О.А., Заблуда М.В. N 93039183. Заявл. 30.07.93. Оpubл. 20.08.97.
  23. //Найтриджен. 1989. - N182, ноябрь-декабрь.
  24. //Нефть, газ и нефтехимия за рубежом.- М.: Топливо и энергетика, 1993. N 6. - С.69-75.
  25. Работы в области массообменных процессов за период 1986-1990г по координационному плану головного подразделения (абсорбция, ректификация, экстракция), г.Северодонецк. ГИАП, 1989.
  26. Олевский М.В. Рошин Б.Е. Экспериментальное изучение десорбции двуокиси углерода из водного раствора метилдиэтаноламина.- М.: ГИАП. С.74-75.
  27. Сорин М.В. Термодинамическая оптимизация двухцикловых схем абсорбционной очистки газа от  $\text{CO}_2$ .-М.:ГИАП.-С.76.
  28. Лейтес И.А. Сергеева Л.Е. Титаренкова И.А. и др. Промышленные испытания процесса очистки газа от диоксида углерода раствором моноэтаноламина в тетрагидрофуруриловом спирте.- М.:ГИАП. С.77-78.
  29. Морозов Ю.Д. А.С. N349409. Способ очистки газа от  $\text{CO}_2$ . Стерлитамакский химический завод.
  30. Пат. N 3685960 США, кл.423-229, B 01 Д 53/34.

31. ТЭО Горловское п/о «Стирол». Унифицированный агрегат производства аммиака АМ-76 мощностью 450 тыс. т/г. Том II книга 1, С.227, 285,
32. Плановский А.Н., Рамм В.М., Каган С.Э. Процессы и аппараты химической технологии. - М.:Госхимиздат, 1962. С.382, 441.
33. Вукалович М.П. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. - М.: Энергия, 1965. С.30.
34. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Малков М.П. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии.- М.:Госхимиздат, 1947. С.67.

## Глава 6.

### Тонкая очистка конвертированного газа от оксида и диоксида углерода (метанирование).

Методы гидрирования  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  имеют много общего, поэтому очистку газа от кислородсодержащих веществ почти всегда совмещают в одном аппарате и применяют одни и те же или подобные катализаторы.

Современные заводы, в которых производство основано на паровом риформинге, применяют комбинацию высоко- и низкотемпературных катализаторов конверсии  $\text{CO}$  с абсорбцией диоксида углерода. Следующее за этим метанирование удаляет остаточные оксиды углерода. Метанирование - простой процесс, осуществляемый в небольшой установке и на относительно недорогом катализаторе.

#### Физико-химические процессы метанирования.

Метан образуется при гидрировании оксидов углерода по следующим обратимым экзотермическим реакциям:



Содержащиеся в газе компоненты могут вступать также в реакции:



Теоретически возможная степень превращения и остаточная концентрация удаляемого из газовой смеси компонента определяется условиями равновесия основных реакций (6.1) и (6.2). Если эти реакции протекают при большом избытке водорода (например, при очистке водородсодержащих газов), их можно рассматривать как практически необратимые при температурах ниже  $573\div 673$  К. Таким

образом, методом каталитического гидрирования можно достичь весьма высоких степеней очистки газов [1-3].

В синтезе метана основной является реакция (6.1). Соотношение водород:оксид углерода должно быть 3:1 и более. Образование метана идет также по реакциям (6.2) и (6.3). Однако в присутствии оксида углерода гидрирование  $\text{CO}_2$  не происходит. Реакцию (6.3) можно рассматривать как комбинацию реакции (6.1) и реакции конверсии оксида углерода (6.4). Хотя в результате конверсии CO метан не образуется, реакция (6.4) имеет большое значение, так как она влияет на величину соотношения водород:оксид углерода, что в свою очередь, оказывает сильнейшее влияние на ход реакции метанирования и состав ее продуктов.

Вышеперечисленные реакции экзотермичны: выделение значительного количества тепла вызывает перегрев и, следовательно, дезактивацию катализатора, а также может привести к повышению температуры до такого уровня, при котором реакция метанирования будет протекать не полностью вследствие термодинамических ограничений.

Равновесный выход метана в значительной степени зависит от температуры и соотношения водород:оксид (диоксид) углерода в исходном газе, причем теоретический выход метана тем выше, чем ниже температура и выше величина этого соотношения. Давление не оказывает существенного влияния на выход метана в области температур до 698 К, однако увеличение давления приводит к уменьшению минимального соотношения  $\text{H}_2:\text{CO}$ , необходимого для предотвращения образования сажи.

При обычных условиях промышленного процесса очистки водородсодержащих газов гидрированием оксидов углерода могут протекать только реакции (6.1) и (6.2), а также прямая или обратная реакция конверсии CO (6.4). В зависимости от условий технологического процесса метанирования может происходить образование углерода по реакции (6.5) и (6.6), однако удаление углерода по реакции (6.7) может протекать с большей скоростью, чем его образование по реакциям (6.5) и (6.6). Реакция (6.5) может конкурировать с гидрированием при низких соотношениях концентраций водорода и оксида углерода. Протекание этой реакции возможно при содержании более 2 % CO и высоких температурах.

Таким образом, температура слоя катализатора при метанировании оксидов углерода должна быть минимальной, при которой катализатор остается еще достаточно активен, а соотноше-



ние водорода: оксид углерода должно превышать граничные условия образования сажи.

### **Катализаторы метанирования.**

Катализаторы метанирования характеризуются по активному компоненту - металлу. В отношении реакции гидрирования оксида углерода при температурах до 1073 К активность металлов убывает в следующей последовательности: рутений, иридий, родий, никель, кобальт, осмий, платина, железо, молибден, палладий, серебро. Принято считать, что катализаторы, активные при гидрировании оксида углерода, являются активными также и при гидрировании  $\text{CO}_2$ . Активность металлов группы железа располагается в такой же последовательности: никель > кобальт > железо.

Катализаторы тонкой очистки газов от оксидов углерода, как при совместном, так и при раздельном присутствии в газе удаляемых компонентов можно разделить на три группы: никелевые, железные и на основе металлов платиновой группы.

Высокой активностью обладают платиновые металлы. Выпускаются катализаторы, содержащие рутений на оксиде алюминия, платиновые и рутидиевые катализаторы. Эти контакты могут работать при довольно низких температурах, не требуют предварительного восстановления, не пиррофорны, их не нужно пассивировать перед выгрузкой. Однако они слишком дорогие.

Для удаления примесей CO и  $\text{CO}_2$  из азотоводородной смеси применяются железные катализаторы синтеза аммиака. Эти катализаторы стабильны только при высокой температуре (823+873 К), что обуславливает очень жесткие условия работы аппаратов и является одной из причин нарушения их работы. Использование железных катализаторов нецелесообразно также потому, что на этих металлах наряду с метаном образуются углеводороды  $\text{C}_2\text{-C}_3$  и кислородсодержащие продукты.

Для тонкой очистки водородсодержащих газов от оксидов углерода наиболее широко применяются никелевые катализаторы. Процессы гидрирования на этих катализаторах CO и  $\text{CO}_2$  до метана при температуре 523+673 К и большом избытке водорода характеризуются высокой избирательностью.

Большинство промышленных катализаторов, используемых для тонкой очистки водородсодержащих газов, содержат в качестве активной фазы никель, который нанесен на термостойкие алюми-

нийсодержащие оксиды с высокой удельной поверхностью.

В мире для тонкой очистки синтез-газа в производстве аммиака промышленностью выпускаются катализаторы различных типов. Наибольшую известность имеют катализаторы фирм ICI и Haldor Topsoe, BASF. В СНГ выпускают никельалюминиевый катализатор НКМ-1, никельалюмокальциевый НКМ-4А, никельалюмохромовый ТО. Никельхромовый катализатор содержит примерно 50 % мас. никеля, НКМ и ТО - от 25 до 33 % мас..

В зависимости от схем производства аммиака и водорода содержание оксидов углерода в азотоводородной смеси и водорода может изменяться в широком диапазоне - от 50 до 7000÷10000 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> и более. Допустимое содержание СО+СО<sub>2</sub> в газах обычно не превышает 10÷20 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Однако в связи с необходимостью интенсификации современного производства аммиака, создания новых более совершенных агрегатов требования к чистоте азотоводородной смеси ужесточаются: остаточное содержание оксидов углерода не должно превышать 1÷5 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. В зависимости от содержания оксидов углерода в синтез-газе при тонкой каталитической очистке азотоводородной смеси в производствах аммиака применяют следующие катализаторы.

1. Если в исходном газе не более 0,1 % об. оксидов углерода (например, после моноэтаноламиновой очистки), процесс (так называемый непродуцирующий предкатализ) ведут на любом никелевом катализаторе при 523÷563 К или на железных плавленных катализаторах при 523÷603 К.
2. При количестве оксидов углерода не выше 0,05 % об. процесс ведут при повышенных температурах (823÷923 К) и давлении 30 МПа на железных плавленных катализаторах. В этих условиях одновременно с гидрированием примесей происходит процесс синтеза аммиака - так называемый продуцирующий предкатализ.
3. Если содержание СО в исходном газе составляет 0,2÷0,7 % об., а СО<sub>2</sub> - до 0,2 % об. (крупнотоннажное производство аммиака), процесс ведут на термостойких никелевых катализаторах (С-13-4; 11-3; R-1-10; НКМ, ТО и др.) при давлении 2,5 МПа, температуре газа на входе в реактор 553÷573 К и объемной скорости 4000 ч<sup>-1</sup>.

Температуру газа на входе в реактор метанирования можно повысить до 723 К, однако это отрицательно сказывается на равновесии реакции; кроме того, следует учитывать ограничения по термос-

табильности катализаторов при длительной эксплуатации и устойчивость материала реактора к воздействию высоких температур.

Процессы очистки можно проводить при давлении от атмосферного до 84 МПа. При атмосферном давлении объемная скорость составляет  $1000+2000 \text{ ч}^{-1}$ , при 2+3 МПа - в 3-5 раз выше, а при 20+30 МПа - в 10 раз выше по сравнению с величиной при атмосферном давлении. Исходное содержание оксидов углерода в газах очистки обычно не превышает 1-2 %. Следует отметить, однако, что в производстве аммиака выгодно очищать синтез-газ при пониженном содержании оксидов углерода. Снижение концентрации СО на входе в метанатор только на 0,1 %, как уже отмечалось, понижает количество продувочных газов примерно на 10 %, а производительность по аммиаку увеличивается на 0,7+1,0 %.

Реакция гидрирования оксида углерода на никельхромовом катализаторе при малых концентрациях СО протекает с большой скоростью уже при температуре 373 К. Процесс протекает в кинетической области только в том случае, когда наблюдаемая скорость реакции не зависит от концентрации СО. Минимальная концентрация оксида углерода, при которой процесс переходит в кинетическую область, зависит от размера зерна катализатора и температуры процесса, причем, чем выше температура, тем при более высокой концентрации СО имеет место указанный переход. Макрокинетические реакторы влияют на скорость превращения СО при протекании процесса в диффузионном режиме в тем большей степени, чем выше температура и ниже концентрация оксида углерода. При весьма малых концентрациях СО степень использования внутренней поверхности катализатора приближается к нулю, что соответствует протеканию процесса во внешней диффузионной области. Скорость процесса гидрирования оксида углерода на никельхромовом катализаторе определяется скоростью образования комплексов типа енольной формы формальдегида.

При больших концентрациях диоксида углерода никелевые и кобальтовые катализаторы характеризуются высокой избирательностью в процессе гидрирования; продуктами реакции являются только метан и вода. Реакция имеет первый порядок по  $\text{CO}_2$ .

На никельхромовом катализаторе гидрирование диоксида углерода при большом избытке водорода с большой скоростью протекает также при температуре выше 373 К. Предполагается, что лимитирующей стадией процесса превращения диоксида углерода является образование диоксиметиленового радикала.

В случае совместного гидрирования оксида и диоксида углерода необходимо учитывать следующие закономерности.  $\text{CO}_2$  не гидрируется в присутствии  $\text{CO}$  и не влияет на превращение оксида углерода. На поверхности катализатора протекают только процессы, связанные с превращением оксида углерода. При этом в широком интервале концентраций  $\text{CO}$  диоксид углерода не гидрируется. Это свидетельствует о том, что оксид углерода является сильным ядом для реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  на никелевых катализаторах. Объясняется это различием механизмов гидрирования оксидов углерода. Отравляющее действие адсорбированного  $\text{CO}$  сказывается не непосредственно, а через изменение электронного состояния катализатора, что приводит к возникновению форм адсорбированного водорода, не способного к восстановлению  $\text{CO}_2$ . Процесс очистки водородсодержащих газов от оксидов углерода следует проводить во внешней диффузионной области гидрирования  $\text{CO}$ . Только в этих условиях можно достигнуть такой же степени превращения  $\text{CO}_2$ , как и в отсутствии оксида углерода, и добиться наиболее полного удаления из газа примесей обоих веществ.

Металлы, склонные адсорбировать оксид углерода в мостиковой форме (никель, палладий), являются лучшими катализаторами метанирования, чем адсорбирующие его в основном в линейной форме (медь и платина). Одной из наиболее важных особенностей хемосорбированного оксида углерода является его низкая реакционная способность при комнатной температуре.

### Восстановление и пассивация.

Активация катализаторов перед употреблением играет существенную роль в формировании каталитически активной системы. Это прежде всего относится к катализаторам, содержащим после термообработки в процессе приготовления оксидные соединения. Температура восстановления этой группы катализаторов определяется не только их химическим составом, но и структурой компонентов, образующихся при прокаливании. Оксид или другое соединение металла, представляющее собой активный компонент катализатора, может образовывать стехиометрическое соединение или твердый раствор с носителем.

Чтобы восстановить до металла никель из аллюмината, требуется температура примерно 773 К, т.е. значительно более высокая, чем для восстановления оксида никеля. При этой температуре воз-

можно сильное спекание. Однако в ряде случаев образование твердого раствора или промежуточного соединения с носителем или другими компонентами катализатора может оказаться полезным.

Процессы восстановления некоторых типов промышленных никелевых катализаторов метанирования, используемых, прежде всего, для тонкой очистки газов говорят о том, что активность катализаторов определяется содержанием в них оксида никеля. Не менее важна и способность его восстанавливаться до металлического никеля, так как часть оксида образует с носителем трудно восстанавливаемые соединения. Ведение процесса восстановления должно обеспечивать также получение катализаторов с наиболее развитой внутренней поверхностью.

Для восстановления катализаторов, используемых в процессах очистки водородсодержащих газов метанированием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  (С-13-4; 11-3; НКМ; ТО и др.), обычно применяют технологический газ. Процесс начинается при 473+523 К, не сопровождается значительным подъемом температуры в слое катализатора и протекает обычно при рабочем давлении и объемной скорости 3000÷4000 ч<sup>-1</sup>. После восстановления части катализатора начинается процесс метанирования  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Поскольку эти реакции экзотермичны, температура в слое может резко возрасти, поэтому процесс рекомендуется вести медленно, тщательно регулируя содержание  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в исходном газе.

В современных схемах производства аммиака для дополнительного разогрева катализатора при восстановлении используют газ с повышенным содержанием оксида углерода, подавая его в метанатор по байпасу после среднетемпературной конверсии  $\text{CO}$ . Однако, присутствие оксида углерода в водороде (~1%) снижает степень восстановления и активность никельалюминиевого катализатора примерно в 2 раза. Оксид углерода оказывает дезактивирующее действие на процесс восстановления на начальной его стадии - стадии зародышеобразования. Никельалюминиевые и никельалюмокальциевые катализаторы восстанавливаются при 653+673 К, а никельалюмохромовые - при 673+693 К.

Присутствие воды приводит к снижению скорости восстановления, степени восстановления и активной поверхности никеля. Наиболее сильно эти эффекты проявляются в катализаторах с меньшими размерами кристаллов  $\text{NiO}$ .

На восстановление оксидных смешанных никелевых систем значительное влияние оказывает их химический состав, способ и ус-

ловия приготовления. Особенно эти факторы сказываются на глубине восстановления, структуре образующейся фазы металлического никеля.

Для бинарных и тройных никелевых систем характерно присутствие твердых растворов замещения на основе структур NiO и невосстанавливающихся оксидов. Восстанавливаемость бинарных и тройных никелевых систем зависит не только от концентрации и элементного состава восстанавливающейся фазы NiO, но и от степени ее неоднородности в каждой системе. Твердые растворы с более низкой температурой восстановления могут выполнять роль «зародышевой фазы», ускоряя восстановление «основной» части NiO с более высокой температурой восстановления. Есть целесообразность использования ступенчатого режима восстановления, исходя из неоднородности фазового состава активного компонента в оксидной форме.

В восстановленном состоянии катализаторы метанирования пирофорны, поэтому перед вскрытием реактора должны быть стабилизированы (запассивированы) путем контрольного окисления.

Рассматривая водород как один из возможных источников пирофорности никелевых катализаторов, рекомендуется дегазация промышленных катализаторов метанирования непосредственно после их восстановления и при последующем охлаждении с целью повышения начальной температуры пассивации и сокращения продолжительности стабилизации пирофорного никеля.

Основанием для выбора оптимальных условий пассивации (температура, состав пассивирующего агента, продолжительность) является создание в катализаторе устойчивого, но легко регенерируемого оксидного слоя, исключающего проявление вторичной пирофорности при хранении и консервации катализатора. Продуктом окисления никеля при пассивации является монооксид, в котором прочность связи Ni-O зависит от условий окисления и химического состава катализатора.

Можно сказать, что пирофорность никелевых катализаторов, реакционная способность металлического никеля к окислению, регенерируемость поверхности запассивированных катализаторов определяются химическим составом катализатора и дисперсностью металлического никеля. Устранение пирофорности никелевых катализаторов метанирования достигается образованием оксидной пленки определенной толщины на всей поверхности активного компонента. Время проведения процесса пассивации определяется удель-

ной емкостью катализаторов по отношению к кислороду, которая, в свою очередь, зависит от химического состава катализаторов и температуры.

Процесс окисления никеля включает стадии быстрого и медленного окисления. Продолжительность каждой стадии зависит от природы катализатора и увеличивается с ростом температуры. При 573 К достигается практически полное окисление металлической фазы катализатора. На стадии быстрого окисления при степени заполнения никелевой поверхности кислородом на 0,4–0,5 монослоя обнаруживается эффект диффузионного торможения процесса, проявляющийся при различной температуре и в различной степени в катализаторах разного химического состава. Скорость окисления никеля на медленной стадии в значительной мере зависит от химического состава катализатора.

Наличие водорода в катализаторе увеличивает реакционную способность никеля к окислению и повышает экзотермичность процесса пассивации. Оксидный слой представляет собой монооксид никеля с температурой восстановления, отличной от индивидуального оксида. Степень окисления никеля определяется структурой и поверхностными свойствами металлической фазы и значительно зависит от температуры пассивации. Присутствие водорода повышает пирофорность катализатора, обуславливая необходимость снижения температуры пассивации и начальных концентраций кислорода в азоте, что затрудняет, а иногда и исключает возможность пассивации никелевых катализаторов непосредственно в промышленных реакторах.

Еще раз подчеркиваем необходимость отдувки водорода из восстановленных никелевых катализаторов при температуре 120 °С.

### Деактивация

Активность катализатора метанирования снижается из-за спекания, отложения на их поверхности углерода, отравления ядами, удаления из контактного объема активной фазы, а также в результате постепенного разрушения катализатора под воздействием среды и других факторов.

Процесс спекания кристаллитов нанесенного металла весьма сложен. Он существенно зависит от среды: в присутствии водорода спекание пористых материалов ускоряется даже при низких температурах.



В процессе метанирования реакции (6.5) - (6.7) могут приводить к отложению кокса. Условия термодинамического равновесия, при которых должен образовываться углерод, изучены достаточно хорошо [1]. При расчетах обычно принимают, что углерод присутствует в виде графита, однако возможно образование и более активной формы углерода, особенно при температуре 973 К и ниже. Даже в тех условиях, когда твердый углерод термодинамически нестабилен, он может образовываться, если скорости реакций его образования выше скоростей его удаления. Это соотношение скоростей зависит от катализатора и от природы реакций.

К числу ядов для никелевых катализаторов метанирования относятся соединения серы, мышьяка, хлора. Содержащие  $0,1 \div 0,3$  % серы катализаторы являются полностью неактивными. Когда на никельхромовом катализаторе адсорбируется  $0,04$  и  $0,4$  %  $H_2S$ , значение константы скорости реакции метанирования  $CO_2$  снижается в 2 и в 5 раз, соответственно.

В условиях работы крупнотоннажных агрегатов синтеза аммиака источником катализаторных ядов служат абсорбенты, применяющиеся для удаления  $CO_2$ , или продукты их разложения. Они могут попадать на катализатор тонкой очистки синтез-газа при выделении их из паров и брызг из газа или в аварийных ситуациях. Щелочные растворы оказывают на катализатор неблагоприятное действие, так как после испарения влаги на поверхности контакта остается осадок, блокирующий поры. Отравленные катализаторы не регенерируются при повторном восстановлении [2,3,4]. Катализаторы разрушаются также при увеличении влажности независимо от природы абсорбента  $CO_2$ . Если катализаторы метанирования, используемые для очистки газов, достаточно защищены от попадания загрязняющих и отравляющих веществ, а процесс сопровождается нерезкими перегревами, нормальные эксплуатационные показатели могут сохраняться в течение 5 лет и более.

Удаление из контактного объема активной фазы может быть результатом химического взаимодействия компонентов газовой среды с активными компонентами катализатора. Следует учитывать, что никель, кобальт и железо могут взаимодействовать с оксидом углерода с образованием соответствующих карбониллов. Характерными свойствами карбониллов являются обратимость их образования и большая летучесть. Образованию карбониллов благоприятствуют низкие температуры, высокие давления, высокая концентрация  $CO$ . Поэтому процесс гидрирования оксида углерода на указанных



металлах необходимо проводить в условиях, исключающих возможность образования карбониллов [1, 3, 5].

Отравление никелевых катализаторов серой обусловлено блокировкой поверхности, а не изменением электронного состояния никеля при взаимодействии с серой, так как энергия активации метанирования СО на катализаторах, как в присутствии, так и в отсутствие  $\text{H}_2\text{S}$  не изменяется.

Метанирование осуществляется в адиабатическом режиме, т.к. тепловые потери из реактора с хорошей теплоизоляцией ничтожно малы по сравнению с количеством выделяющегося тепла. При содержании СО более 2 % и высоких температурах на катализаторе возможно протекание реакции:



В качестве катализаторов метанирования применяются никелевые катализаторы, т.к. они более активны, чем другие (железо). Никелевые катализаторы значительно более селективны, что при условиях эксплуатации исключает проблемы отложения углерода и образование углеводородов.

Разработанные никелевые катализаторы метанирования (например, НКМ, ГИАП г.Москва), дают возможность повысить объемную скорость с  $4000 \text{ ч}^{-1}$  (принятой в проектах) до  $4500 \text{ ч}^{-1}$ , т.е. производительность стадии может быть увеличена более чем на 10 %. При послыной загрузке контакта НКМ и одного из новых катализаторов типа ТО помимо дальнейшего повышения нагрузки до  $5000+6000 \text{ ч}^{-1}$  обеспечивается в течение всего периода эксплуатации (который составляет 5 лет и более) остаточное содержание оксидов углерода на уровне  $5+10 \text{ см}^3/\text{м}^3$ .

Исследования процесса тонкой каталитической очистки водорода и АВС от оксида углерода позволили выявить две интересные закономерности: 1) гидрирование оксида углерода на окисленных железных и никелевых катализаторах не происходит; 2) на поверхности катализаторов должна присутствовать металлическая фаза. Стадией, контролирующей скорость процесса, является активирование водорода - образование и растворение ионов водорода. В электронном механизме окислительно-восстановительных процессов катализатор играет роль переносчика электронов.

В механизмах каталитических процессов синтеза аммиака и метанирования лимитирующими являются противоположные стадии.

В синтезе аммиака - это акцепторная хемосорбция азота (хемосорбирующий азот присоединяет электроны). В этом случае полезны промоторы понижающие работу выхода электрона, например, добавки щелочного промотора -  $K_2O$ . При гидрировании оксида углерода лимитирующей является донорная стадия (отдача хемосорбентом электронов катализатору). Здесь щелочные добавки вредны, так как требуется повышение работы выхода и увеличение поверхности катализатора. Повышение концентрации оксида углерода в исходной газовой смеси неблагоприятно сказывается на протекании реакции его гидрирования (эффект самоотравления). Это связывали с образованием на поверхности катализатора комплекса на основе оксида углерода. Однако есть и другие объяснения: блокирование активной каталитической поверхности осуществляется комплексами на основе продукта реакции, т.е. воды. Скорость процесса каталитического гидрирования оксида углерода определяется двумя параметрами - исходной концентрацией CO и величиной свободной активной металлической поверхности.

Промышленные катализаторы метанирования имеют следующие основные свойства:

- 1) Активность, определяемая объемной скоростью, пределом температуры и остаточным содержанием оксидов углерода. Для синтеза аммиака диоксид углерода является вредной примесью, чем CO (из-за образования карбамата аммония).
- 2) Термостойкость - сохранение активности катализатора при непродолжительном нагреве до максимальной температуры.
- 3) Стабильность, то есть устойчивость катализатора к воздействию реакционной среды и к примесям, присутствующим в газе.

Большинство промышленных катализаторов метанирования содержат никель (как активную фазу), нанесенный на инертную основу, такую как оксид алюминия, каолин или цемент из алюмината кальция. Некоторые композиции содержат оксид магния или оксид хрома в качестве промоторов или стабилизаторов.

Катализаторы метанирования изготавливаются в виде нанесенного оксида никеля, который активируют восстановлением до металлического никеля. Восстановление оксида никеля может происходить по двум реакциям:



Восстановление проводится рабочим конвертированным газом. Эти реакции не являются сильно экзотермическими, и процесс восстановления сам по себе не приводит к большому повышению температуры в слое катализатора. Однако, как только при восстановлении катализатора образуется металлический никель, сразу начинается процесс метанирования и температура возрастает. По этой причине газ, используемый для восстановления, должен содержать возможно меньше CO и CO<sub>2</sub> (в сумме не более 1 % об.). Целесообразно осуществлять контроль содержания оксидов углерода во время восстановления. Это поможет сохранить катализатор и конвертор от перегрева.

Деактивация катализатора происходит при 500+600 °С в зависимости от формулы катализатора. Максимальная проектная температура в конверторах составляет 450 °С. На последних стадиях восстановления обычно предпочитают поднимать температуру до 400 °С, так как это увеличивает степень восстановления никеля.

На первом этапе восстановления катализатора всегда необходимо помнить - возможно образование карбонила никеля и приходится принимать необходимые меры предосторожности.

При благоприятных условиях катализатор метанирования служит более 3 лет. Под благоприятными условиями авторы понимают неукоснительное соблюдение норм технологического режима. Своевременное отключение метанатора при аварийных ситуациях на агрегате, исключение попадания рабочего раствора из системы очистки конвертированного газа от диоксида углерода на слой катализатора. Важным моментом является также исключение попадания кислорода на слой катализатора при остановках агрегата, особенно на длительный период. Это касается не только катализатора метанирования, а всех восстанавливаемых катализаторов. Основными причинами снижения активности является отравление и спекание. Другая возможная причина повреждения катализатора - разрушение таблеток в результате чрезмерно быстрого сброса давления.

Наиболее вероятны яды, которые могут отравлять катализатор метанирования - соединения, появляющиеся на стадии абсорбции диоксида углерода. К их числу относятся соединения серы, мышьяка, хлора. Содержащий 0,1+0,2% серы катализатор является полностью неактивным. Попадание небольшого количества рабочей жидкости из системы абсорбции углекислого газа в метанатор почти неизбежно, но в большинстве случаев это не приводит к серьезным последствиям.

В заключение можно сказать, что при температурах ниже 400 °С скорость старения никелевых катализаторов невелика, они выдерживают высокие температуры лучше, чем сам метанатор. Перегрев обычно не является причиной потери активности катализатора.

В условиях процесса единственными вероятными реакциями являются реакции метанирования обоих оксидов углерода, а также прямая и обратная реакции конверсии СО. Условия на входе в метанатор могли бы способствовать увеличению скорости образования углерода по реакциям:



Но удаление углерода может происходить по более быстрой реакции:



На входе отложение углерода в массе катализатора термодинамически невозможно. На практике образование углерода или оксида углерода не наблюдается.

Если принять справедливое допущение, что теплоемкости компонентов газа постоянны в диапазоне обычных рабочих условий, то для газа типичного состава увеличение температуры составляет 74 °С на один процент конвертируемого оксида углерода и 60 °С на один процент конвертируемого диоксида углерода.

### Принципы эксплуатации катализатора метанирования

Перед загрузкой катализатор отсеивают на сите с диаметром пор 2-3 мм. Загружают его через верхний люк из бадеек с помощью рукава, который должен направляться так, чтобы обеспечивалось равномерное распределение катализатора по площади аппарата. Высота свободного падения не должна превышать 0,3 ÷ 0,5 м. Сверху на катализатор укладывается сетка из нержавеющей стали, слой металлических или керамических колец высотой 0,25 ÷ 0,5 м и распределительная решетка.

По окончании загрузки метанатор закрывается и проверяется на герметичность азотом.

## Разогрев и восстановление катализатора.

Перед началом восстановления всю систему и метанатор продувают азотом до содержания кислорода в выходящем газе не более  $0,2 \pm 0,3$  % об. (рис.6.1).

Катализатор восстанавливают технологическим газом. Процесс восстановления начинается при температуре  $200^\circ\text{C}$  и не сопровождается значительным подъемом температуры в слое катализатора за счет восстановления оксидного соединения до металлического никеля по реакциям:



Отметим, что реакции гидрирования начинаются сразу после восстановления части катализатора. Поскольку за счет экзотермических эффектов температура в слое катализатора может резко возрастать, если используется в качестве восстановителя газ с содержанием оксидов углерода, температуру в реакторе следует повышать медленно, тщательно регулируя содержание  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ . Температура восстановления НКМ-1 равна  $400^\circ\text{C}$ .

При производстве аммиака по схеме крупнотоннажного агрегата газом-восстановителем служит азотоводородная смесь, поступающая после низкотемпературной конверсии  $\text{CO}$  и МЭА-очистки от  $\text{CO}_2$ . Температура газа на входе в реактор недостаточна для достижения максимальной степени восстановления катализатора ( $280 \pm 310^\circ\text{C}$ ), поэтому в азотоводородную смесь перед метанатором добавляют по байпасной линии регулируемое количество конвертированного газа, идущего после среднетемпературной конверсии  $\text{CO}$ . Это позволяет повышать исходную концентрацию оксида углерода до  $1,3 \pm 1,5$  % и, соответственно, температуру катализатора до  $400^\circ\text{C}$  за счет экзотермического эффекта гидрирования  $\text{CO}$ . Количество газа, добавляемого по байпасной линии, регулируется по температуре катализатора.

Объемная скорость газа-восстановителя равна  $3000 \pm 4000 \text{ ч}^{-1}$ , и в течение первых 5 часов ведения процесса при  $400^\circ\text{C}$  необходимо строго придерживаться этой величины.

Иногда при химическом взаимодействии оксида углерода с поверхностным металлическим никелем при температуре ниже  $180 \pm 200^\circ\text{C}$  и  $P = 0,1 \text{ МПа}$  возможно образование токсичного соединения кар-

бонила никеля  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Повышение давления благоприятствует этой реакции. Это явление нежелательное, так как оно может привести к потере активного компонента катализатора.

При проведении реакции гидрирования оксида углерода на катализаторе НКМ-1 температурный режим процесса предусматривает исключение образования карбонила никеля. Однако, во время пуска и остановок агрегатов метанирования, когда температура снижается, такая возможность возникает. Предотвращает этот процесс строгое соблюдение рекомендованных режимов пуска и остановок агрегата, кроме того для предупреждения образования карбонила никеля катализатор разогревают до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  при пониженном давлении (не более  $0,35\pm 0,4\text{ МПа}$ ).

В случае достижения  $200\text{ }^\circ\text{C}$  в лобовом слое катализатора температуру выравнивают и в течение 2+4 часов поднимают давление в метанаторе до заданного значения ( $2,4\pm 2,5\text{ МПа}$ ). Восстановление катализатора начинается при  $200\pm 250\text{ }^\circ\text{C}$ , а при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  процесс ускоряется и начинает восстанавливаться основная оксидная фаза. В связи с этим разогрев до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  проводят со скоростью до  $60\text{ град/ч}$ , а до  $300\pm 320\text{ }^\circ\text{C}$  -  $30\div 40\text{ град/ч}$ . Газом-восстановителем служит азотоводородная смесь поступающая после низкотемпературной конверсии  $\text{CO}$  и МЭА-очистки газа от  $\text{CO}_2$ . Для полного восстановления катализатора повышают температуру в его слоях до  $400\text{ }^\circ\text{C}$  за счет экзотермического эффекта метанирования  $\text{CO}$  при увеличении содержания оксида углерода в азотоводородной смеси указанным выше методом. Скорость подъема температуры до  $400\text{ }^\circ\text{C}$  составляет  $60\text{ }^\circ\text{C}$  в час, продолжительность восстановления при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  составляет  $20\pm 24$  часа, после чего температуру снижают до заданного значения. При достижении в слое катализатора  $320\pm 340\text{ }^\circ\text{C}$  определяют концентрацию  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в азотоводородной смеси после метанатора.

Установка метанирования считается выведенной на заданный технологический режим при содержании  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  на выходе из нее  $20$  и  $5\text{ см}^3/\text{м}^3$ , соответственно (регламентная норма).

### **Особенности пуска и остановки метанатора.**

Для обеспечения эксплуатационных показателей катализатора метанирования прежде всего обеспечивается тщательное выполнение предшествующих стадий в соответствии с технологическим регламентом отделений низкотемпературной конверсии  $\text{CO}$  и МЭА-очистки газа от  $\text{CO}_2$ . При ухудшении этой очистки (содержание  $\text{CO}$

и  $\text{CO}_2$  выше нормы регламента) метанатор отключают, продувают чистым азотом ( $<0,2\% \text{O}_2$ ) для снижения температуры катализатора и налаживают работу указанных стадий.

Очистка азотоводородной смеси в метанаторе может ухудшаться из-за снижения температуры газа на входе в реактор, вызванного неисправностью теплообменника или частичной дезактивацией катализатора. В последнем случае необходимо снизить расход азотоводородной смеси и поднять температуру газа, поступающего в реактор.

В процессе работы регулярно контролируется температура газа на входе в метанатор и выходе из него, в слоях катализатора, а также содержание оксидов углерода в азотоводородной смеси до и после очистки.

При этом строго фиксируются все моменты нарушения норм технологического режима.

Активность катализатора метанирования снижается в основном из-за отравления его активными ядами - соединениями серы и мышьяка, а также за счет спекания.

Присутствие в азотоводородной смеси  $10\div 20 \text{ см}^3/\text{м}^3$  серы уменьшает срок службы катализатора примерно на один год.

Спекание катализатора происходит обычно при нарушениях технологических режимов низкотемпературной конверсии оксида углерода и МЭА-очистки газа от  $\text{CO}_2$ , когда в метанатор попадает значительное количество  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . В этом случае за счет экзотермического характера процессов метанирования оксидов углерода температура в зоне катализа может превысить порог его термоустойчивости.

Повышение температуры в слое катализатора, при попытках метанировать более  $2\% \text{CO}$ , приводит к дезактивации катализатора не только в результате перегрева, но и за счет отложения углерода (образующегося по реакциям 6.5, 6.6) на его поверхности.

Для изготовления метанатора как в СНГ, так и за рубежом обычно используют материал, рассчитанный на  $450^\circ\text{C}$ . Во избежание недопустимого повышения температуры в слое катализатора устанавливается блокировка, срабатывающая при  $420\div 430^\circ\text{C}$ . (При отключенной блокировке работа метанатора запрещается).

Попадание раствора моноэтаноламина в метанатор приводит к постепенному снижению активности катализатора.

Если катализатор достаточно защищен от попадания загрязняющих и отравляющих веществ, а также отсутствуют резкие



перегревы, то эксплуатационные показатели его сохраняются в течение 3-5 лет.

Причиной преждевременной замены катализатора может быть механическое разрушение таблеток, приводящее к повышению гидравлического сопротивления в слое катализатора.

Во время кратковременных остановок (до 3-4 часов) катализатор оставляют в атмосфере рабочего газа, при этом температура может быть снижена до 200 °С. В случае дальнейшего снижения температуры давление также уменьшают до 0,4+0,1 МПа со скоростью не более 0,5 МПа/ч и рабочий газ заменяют азотом (< 0,2 % O<sub>2</sub>), оставляя аппарат под избыточным давлением газа.

### **Пассивация и окисление катализатора.**

Восстановленный катализатор пирофорен, поэтому перед выгрузкой из реактора его необходимо окислить, а при длительной остановке - запассивировать (поверхность катализатора покрывается оксидной пленкой).

В обоих случаях в начале катализатор пассивируют, для чего постепенно снижают температуру в токе азотоводородной смеси до 280 + 310 °С со скоростью примерно 50 °С в час, затем подачу газа прекращают, снижают давление до 0,1+0,2 МПа, продувают систему азотом (не менее 99,97 % N<sub>2</sub>) до отсутствия горючих и уменьшают температуру до 60 + 40 °С. После охлаждения катализатора в ток чистого азота добавляют возрастающее количество воздуха - до 0,2 - 0,3 % O<sub>2</sub>, контролируя температуру в слое катализатора, которая не должна превышать 60 + 80 °С. (В случае повышения температуры необходимо временно уменьшить или совсем прекратить дозировку воздуха). При снижении температуры катализатора до температуры окружающей среды и содержания O<sub>2</sub> не менее 1+2 % об. подача азота прекращается.

Если катализатор необходимо выгрузить, его окисляют, для чего в метанатор подают воздух и аппарат некоторое время продувают. Предварительно запассивированный катализатор обрабатывают паром, затем продувают воздухом.

Катализатор выгружают из аппарата с помощью установки пневмовыгрузки через верхний люк при демонтированной решетке или при необходимости через нижний боковой люк.

При длительной остановке метанатора предварительно запассивированный катализатор оставляют под избыточным давле-



нием азота, содержащего 1-2 %  $O_2$ . Перед дальнейшей эксплуатацией катализатор активируют в токе азотоводородной смеси при температуре газа, поступающего в метанатор ( $280 + 310\text{ }^{\circ}\text{C}$ , но не ниже  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и определяют остаточное содержание оксидов углерода в нем на выходе из аппарата. Если через 5-6 часов активации (но не более 10 часов) содержание  $CO$  и  $CO_2$  больше регламентных норм, температуру в слое катализатора следует постепенно повышать до  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , вводя в азотоводородную смесь по байпасной линии конвертированный газ, который поступает после среднетемпературной конверсии оксида углерода.

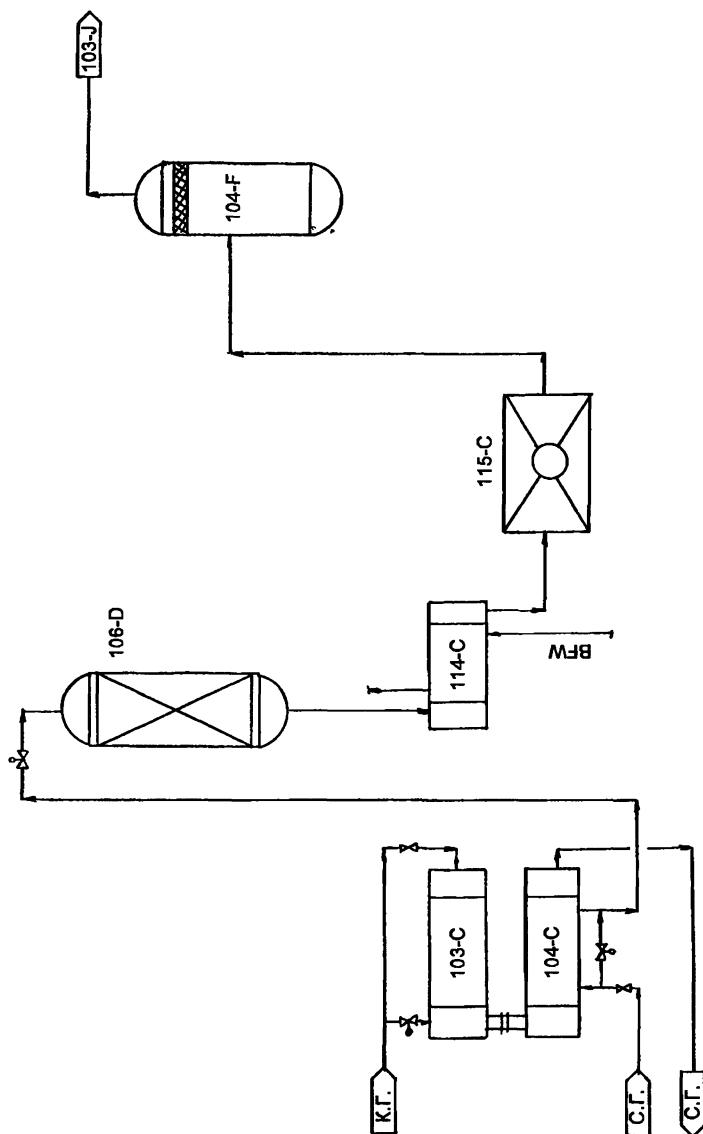


Рис. 6.1 Тонкая очистка синтез-газа.

## **Литература.**

1. Catal. Rev., 1973, v.8, N2, p.159-210.
2. Производство аммиака. Под ред. Семенова В.П. М.: Химия, 1985.
3. Справочник азотчика. Под общей ред. Мельникова Е.Я. М.: Химия, 1986, с.333-341.
4. Труды ГИАП «Химия и технология азотных удобрений», 1984.
5. Власенко В.М. Каталитическая очистка газов. Киев, Техника, 1973.

# Глава 7.

## Синтез аммиака.

### Физико-химические основы процесса синтеза аммиака.

Промышленное производство аммиака каталитическим синтезом из азота и водорода принадлежит к числу величайших достижений современной физической химии и химической технологии.

Синтез аммиака из водорода описывается обратимой равновесной реакцией:



как видно, протекающей с уменьшением объема и выделением тепла.

Повышение давления и понижение температуры, согласно принципу Ле-Шателье, способствует сдвигу равновесия этой реакции вправо, т.е. в сторону выделения аммиака. В промышленности для повышения скорости реакции процесс осуществляется при повышенных температурах и в присутствии катализаторов.

А.Ларсон и Р.Додж определили экспериментально равновесные концентрации аммиака для азотоводородной смеси стехиометрического состава [1].

Константа равновесия реакции синтеза аммиака, соответствующая уравнению (7.1), чаще всего в литературе определяется по уравнению:

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{0,5} \cdot P_{H_2}^{1,5}}, \quad (7.2)$$

где  $P_{NH_3}$ ,  $P_{N_2}$ ,  $P_{H_2}$  - равновесные парциальные давления, соответственно, аммиака, азота и водорода.

С помощью этого уравнения по известной константе равновесия можно рассчитать равновесное содержание аммиака при данных условиях. Если исходить из равновесного соотношения  $H_2:N_2 = 3:1$ , то будем иметь

$$P_{NH_3} = P \cdot z_p; P_{H_2} = 0,75 P (1 - z_p); P_{N_2} = 0,25 P (1 - z_p), \quad (7.3)$$

где

$P$  - общее давление равновесной газовой смеси;

$z_p$  - равновесная мольная доля аммиака.

Подставляя выражение (7.3) в (7.2), находим:

$$K_p = \frac{z_p}{(1-z_p)^2 \cdot P} \cdot 3,079 \quad (7.4)$$

или

$$z_p^2 - (2 + \frac{3,079}{K_p \cdot P}) \cdot z_p + 1 = 0. \quad (7.5)$$

Решая квадратное уравнение, получим выражение для  $z_p$  [1]:

$$z_p = 1 + \frac{1,54}{K_p \cdot P} - \sqrt{(1 + \frac{1,54}{K_p \cdot P})^2 - 1}. \quad (7.6)$$

Значения  $K_p$ , вычисленные через парциальные давления газов, остаются практически независимыми от давления примерно до 9,8 МПа. При более высоких давлениях наблюдается заметное возрастание величины  $K_p$ . Объясняется это тем, что при низких и умеренных давлениях равновесную реакционную смесь можно рассматривать как смесь идеальных газов, для которой применим закон Дальтона. При высоких давлениях мы имеем дело с реальной газовой смесью (газовый раствор), которая ведет себя отлично от смеси идеальных газов, и  $K_p$  в уравнении (7.2) перестает быть термодинамической константой равновесия [1].

В настоящее время все более широкое распространение при расчетах химических равновесий приобретает использование приведенной энергии Гиббса [2]:

$$\Phi_T^0 = - \frac{G_T^0 - H_0^0}{T}, \quad (7.7)$$

где  $H_0^0$  - стандартная энтальпия образования аммиака при К.

А.Ларсон и Р.Доджи предложили эмпирическое уравнение, описывающее зависимость  $K_p$  от температуры и давления, выведенное на основе экспериментальных данных:

$$\lg K_p = \frac{2074,8}{T} - 2,4943 \lg T - \beta T + 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 1, \quad (7.8)$$

где

$\beta$  - коэффициент, зависящий от давления [1];

I - константа интегрирования.

### Механизм реакции синтеза аммиака на железных катализаторах.

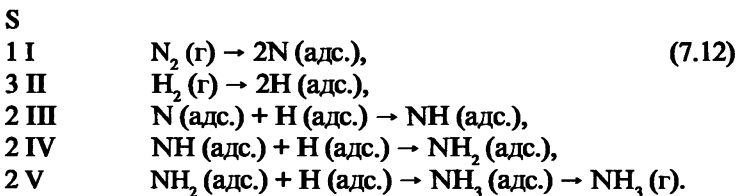
Гетерогенно-каталитические процессы, к числу которых относится синтез аммиака, протекают на поверхности твердого тела, чаще всего через ряд последовательных стадий, включающих в себя хемосорбцию реагирующих компонентов, их взаимодействие с образованием промежуточных соединений и далее конечного продукта и, наконец, десорбцию этого продукта с поверхности катализатора. Скоростьюопределяющей стадией в синтезе аммиака является хемосорбция азота. Разложение аммиака на железных катализаторах протекает следующим образом:



причем вторая реакция намного медленнее первой. Из кинетических данных по разложению аммиака на железе выведено уравнение скорости

$$V_{\text{дес.}} = k_{\text{дес.}} (P_{\text{NH}_3})^{0,9} / (P_{\text{H}_2})^{1,5} \quad (7.11)$$

Таким образом, можно представить, что синтез аммиака на поверхности катализатора протекает через следующие промежуточные стадии:



S - стехиометрические числа индивидуальных стадий.

Общую кинетическую интерпретацию процесса впервые предложили Темкин и Пыжев. Они показали [3], что прежняя интерпретация скорости разложения  $\text{NH}_3$  ошибочна, так как принятый в ней первый порядок десорбции  $\text{N}(\text{адс.})$  требует энергетически невозможного процесса  $\text{N}(\text{адс.}) \rightarrow \text{N}(\text{г})$ . Вместо уравнения изотермы Генри, которой пользовался Винтер [3], Темкин и Пыжев обратились к уравнению изотермы Фрумкина-Шлыгина [3]:

$$\Theta_N = (1/f) \cdot \ln(\alpha_0 \cdot P_{N_2}). \quad (7.13)$$

Отсюда  $\Theta_N$ , часть поверхности, заполненной атомами азота  $N_{\text{адс}}$ , выражается как функция  $P_{H_2}$  и  $P_{NH_3}$  уравнением:

$$\Theta_N = (1/f) \cdot \ln[\alpha_0 \cdot K \cdot (P_{NH_3})^2 / (P_{H_2})^3], \quad (7.14)$$

где

$f$  - константа,

$\alpha_0$  - константа равновесной адсорбции,

$K$  - константа равновесия следующей реакции:



В соответствии с введенной изотермой Темкин и Пыжев применили уравнение Зельдовича для скорости адсорбции  $V_{\text{адс}}$ :

$$V_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} \cdot P_{N_2} \cdot \exp(-g \cdot \Theta_N), \quad (7.16)$$

и уравнение Лэнгмюра для скорости десорбции  $V_{\text{дес}}$ :

$$V_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \exp(h \cdot \Theta_N), \quad (7.17)$$

в которых  $g$  и  $h$  - константы. Эти уравнения для  $\Theta_N$ ,  $V_{\text{адс}}$ ,  $V_{\text{дес}}$  можно вывести [3], если принять линейную зависимость от  $\Theta_N$  следующих энергетических параметров:

1) теплота адсорбции

$$Q = Q_0 - (g + h) RT \Theta_N = Q_0 - f R T \Theta_N, \quad (7.18)$$

2) энергия активации для:

а) адсорбции:

$$E_{\text{адс}} = E_{\text{адс}}^0 + gRT \Theta_N, \quad (7.19)$$

б) десорбции:

$$E_{\text{дес}} = E_{\text{дес}}^0 - hRT \Theta_N \quad (7.20)$$

при условии, что значения  $\Theta_N$  лежат в пределах  $0,2 \div 0,8$ , а  $g$  и  $h$  достаточно велики.

Подстановка уравнения (7.14) в уравнение (7.16) и (7.17) дает для  $V_{\text{адс.}}$  и  $V_{\text{дес.}}$  следующие выражения:

$$\begin{aligned} V_{\text{адс.}} &= k_{\text{адс.}} P_{\text{N}_2} [\alpha_0 K (P_{\text{NH}_3})^2 / (P_{\text{H}_2})^3]^{-g/f} = \\ &= k'_{\text{адс.}} P_{\text{N}_2} [(P_{\text{N}_2})^3 / (P_{\text{NH}_3})^2]^\alpha, \end{aligned} \quad (7.21)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{дес.}} &= k_{\text{дес.}} [\alpha_0 \cdot K (P_{\text{NH}_3})^2 / (P_{\text{N}_2})^3]^{h/f} = \\ &= k'_{\text{дес.}} [(P_{\text{NH}_3})^2 / (P_{\text{N}_2})^3]^\beta, \end{aligned} \quad (7.22)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha &= g/f = g/(g+h) = \Delta E_{\text{адс.}} / \Delta Q; \\ \beta &= h/f = h/(g+h) = \Delta E_{\text{дес.}} / \Delta Q \end{aligned} \quad (7.23)$$

и  $\alpha + \beta = 1$ .

Основные положения теории Темкина-Пыжова сводятся к следующему:

а) реакция протекает с участием адсорбированного азота



б) скоростьопределяющая стадия - хемосорбция  $\text{N}_2$ ;

в) адсорбированные атомы  $\text{N}_{\text{адс.}}$  находятся в равновесии с  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2$ ;

г) существует линейная зависимость энергетических параметров от  $\Theta_{\text{N}^\circ}$ .

Еще раз нелишне уточнить, что азот, адсорбированный в процессе реакции, находится в равновесии с водородом и аммиаком в газовой фазе, но не с газообразным  $\text{N}_2$ :



Это, однако, не означает, что адсорбированный на поверхности азот должен обязательно находиться в молекулярной форме [4].

Мерой прочности хемосорбции газов на телах является значение параметра  $(-\Delta H_0^\circ)$  [4]. Из [4] видно, что  $(-\Delta H_0^\circ)$  также коррелирует с каталитической активностью металлов. Величины  $x$ ,  $y$  и порядок реакции  $\delta$  падают до нуля с увеличением  $(-\Delta H_0^\circ)$ . При разложении аммиака на таких металлах, как вольфрам, ванадий и тантал, характеризующимися высокими значениями  $(-\Delta H_0^\circ)$ , образуются нит-



риды. Такие металлы, как железо, имеющие средние величины ( $-\Delta H_0^\circ$ ), проявляют различную способность к образованию нитридов в зависимости от условий реакции. Как правило, чем выше величины ( $-\Delta H_0^\circ$ ), тем больше тенденция к образованию нитрида в ходе реакции. Эта общая закономерность наблюдается для различных форм металлов: порошкообразных образцов проволоки, наполненных пленок и металлов на носителях [4].

Франкенбургер предположил, что для того, чтобы металл был хорошим катализатором синтеза аммиака, необходимо оптимальная стабильность промежуточного комплекса катализатора с азотом. Когда комплекс слишком стабилен, будет образовываться прочный нитрид, что приведет к низкой активности катализатора. Если же комплекс очень нестоек, то взаимодействие азота с катализатором окажется нестойким, вследствие чего каталитическая активность также будет мала.

В синтезе аммиака стехиометрические числа элементарных стадий принимают различные значения (от 1 до 3). В обычных условиях проведения процесса  $S=1$ . Это означает, что любая стадия, стехиометрическое число которой отличается от единицы, не может лимитировать скорость синтеза аммиака; в то же время лимитирующими стадиями могут быть такие стадии, как



Как показано в общих чертах выше, скоростьопределяющей стадией синтеза  $NH_3$  считают хемосорбцию азота. Если схема реакции включает несколько стадий, одна из которых - скоростьопределяющая стадия, то все остальные близкие к равновесию и, следовательно, свободные энергии интермедиатов становятся равными свободным энергиям реагента или продукта. Это означает, что уменьшение свободной энергии  $-\Delta G$ , соответствующее суммарной реакции, происходит фактически на скоростьопределяющей стадии. Если эта стадия - хемосорбция  $N_2$ , то свободная энергия  $\Delta G$  для  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$  определяется этой суммарной реакцией, происходящей только один раз в последовательности стадий, составляющих реакцию в целом. Если скоростьопределяющая стадия - гидрирование  $N_{\text{адс.}}$ , то в процессе синтеза аммиака она повторяется дважды. Число, обо-

значающее сколько раз должна повториться элементарная стадия в последовательности реакций, составляющих весь процесс, называют стехиометрическим числом  $j$ .

Гидрирование адсорбированного азота протекает быстро при обычных условиях процесса синтеза. При увеличении объемной скорости уменьшается эффективность конверсии и падает давление образующегося  $\text{NH}_3$ . В результате этого  $\text{NH}_3$  в меньшей степени замедляет хемосорбцию  $\text{N}_2$  и скорость ее возрастает [3].

В таких условиях скорость обратной реакции можно не учитывать и общая скорость процесса становится равной скорости хемосорбции и скорости гидрирования.

На поверхности катализатора при адсорбции реагирующих газов протекают сложные процессы, сопровождающиеся глубокими изменениями электронного состояния поверхности твердого тела и адсорбирующихся газов. Хемосорбция газов может происходить без разрыва связей в молекуле адсорбента, с диссоциацией на атомы заряженных частиц, с возникновением одноцентровых и многоцентровых связей и т.д.

Форма хемосорбированных частиц и количество хемосорбированного газа существенно зависят от природы твердого тела и его электронной структуры (металл, полупроводник, диэлектрик), свойств адсорбирующегося газа и условий протекания каталитического процесса: температуры, давления, степени заполнения поверхности, присутствия другого газа. Кроме того, в силу энергетической неоднородности поверхности твердого тела, различные его участки обладают разной адсорбционной и каталитической способностью.

На поверхности катализатора, в том числе и синтеза аммиака, возможно одновременное существование различных форм хемосорбированных частиц, из которых активными в конкретной реакции могут быть не все, а только определенные формы.

Нет прямой связи между общей хемосорбционной способностью катализаторов в отношении водорода и азота и их каталитической активностью, т.е. не всякая хемосорбированная частица расходуется на образование аммиака.

Сопоставления адсорбционной и каталитической активности железных катализаторов, содержащих различные промоторы, показали [1], что нет прямой связи между их адсорбционной и удельной каталитической активностью. На основе всего комплекса полученных данных можно сделать предположение, что для протекания реакции

синтеза аммиака необходимо особое состояние или форма хемосорбированных частиц (например, ионизированная, диссоциированная и др.), скорость образования которых лимитирует протекание процесса.

### Взаимодействие азота с водородом.

До сих пор процесс адсорбции азота на поверхности металлов рассматривался независимо от адсорбции водорода. Однако, в ходе синтеза и разложения аммиака оба этих газа совместно присутствуют в реакционной системе, поэтому вопрос о механизме их взаимодействия на катализаторе очень актуален.

Предварительно адсорбция азота при 390 °C увеличивает хемосорбцию водорода [4] при 120 °C на однопромотированном железном катализаторе, но уменьшает ее на не промотированном и дважды промотированных катализаторах.

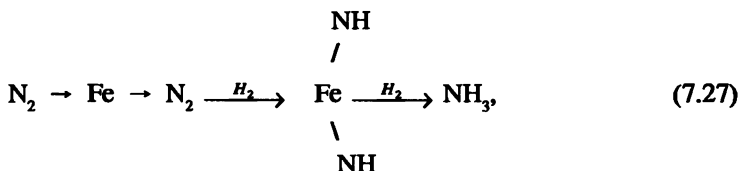
На дважды промотированном железном катализаторе  $\text{Fe-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  скорость хемосорбции азота при 250 °C заметно увеличивается в присутствии молекулярного водорода и пропорциональна количеству водорода, адсорбированного на катализаторе. Аналогичное промотирующее влияние оказывает водород в случае катализатора  $\text{Fe-K}_2\text{O}$ , но не  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ . Экспериментально подтверждено, что скорость хемосорбции азота в присутствии водорода значительно выше, чем в его отсутствие, хотя основная часть хемосорбированного азота находится в диссоциированной форме.

Молекулярный водород легко хемосорбируется на железных катализаторах ниже температуры хемосорбции  $\text{N}_2$ . Очевидно, здесь происходит диссоциативная хемосорбция. Между  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  существует некоторое взаимодействие, хотя оно связано, возможно, с образованием  $\text{NH}_3$ .

Более существенными указаниями на существование взаимодействия  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  на поверхности могут быть следующие факты. Водород ускоряет смешивание изотопов  $\text{N}_2$ . Кинетические данные, а также изотопный эффект в синтезе  $\text{NH}_3$  на дважды промотированном железе [3] показывает, что  $\text{NH}$ - основная адсорбционная частица. Количество хемосорбированного азота возрастает с увеличением соадсорбированного водорода.

В экспериментах [3] с бомбардировкой ионами аргона можно удалить с поверхности железа частицы, адсорбированные как при разложении, так и при синтезе  $\text{NH}_3$ . Адсорбированные частицы, иден-

тифицированные масспектрометрически, отличаются от продукта разложения по температурной зависимости. Так, NH-промежуточная частица при разложении, поскольку температурная зависимость для  $\text{NH}^+$  иная чем для  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$  и  $\text{N}^+$ . Появление иона  $\text{FeN}_2^+$  свидетельствует о хемосорбции  $\text{N}_2$  с образованием  $\text{FeN}_2$ . Очевидно, что  $\text{NH}_3$  образуется из  $\text{FeN}_2$ . Поведение  $\text{NH}_2^+$  и  $\text{NH}_3^+$  сходно, и, по-видимому,  $\text{NH}_2^+$  – осколок иона  $\text{NH}_3^+$ . Из отличия в поведении  $\text{NH}^+$  и  $\text{NH}_3^+$  следует, что  $\text{NH}^+$  образуется из адсорбированной частицы, возможно NH. В соответствии с этим последовательность реакции синтеза аммиака можно представить следующим образом:



уравнение, учитывающее отравление.

В промышленных условиях реакционная смесь, как правило, содержит кислородсодержащие примеси:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , оказывающие сильное отравляющее действие на железные катализаторы. В условиях синтеза протекают реакции метанирования:



Фактически, независимо от природы исходной кислородсодержащей примеси, отравляющее действие оказывает водяной пар. Кислородсодержащие примеси в промышленных условиях обычно не превышают  $100 \div 150 \text{ см}^3/\text{м}^3$ . При такой их концентрации отравление катализатора практически обратимо при кратковременном его воздействии. Принимается, что в отсутствии водяного пара устанавливается равновесие:



Часть поверхности катализатора занята атомами кислорода, что и обуславливает уменьшение скорости синтеза аммиака. С учетом этого равновесия на основе рассмотренного выше механизма реакции синтеза аммиака получено уравнение:

$$w = \frac{k_1 \cdot p_{N_2} - k_2 \cdot p_{NH_3}^2 / p_{N_2}^2}{(p_{NH_3}^2 / p_{H_2}^3 + A \cdot p_{H_2O} / p_{N_2})^\alpha}, \quad (7.31)$$

где  $A$  - коэффициент, зависящий от температуры:  $A = A_0 \exp \alpha/T$ .

При понижении температуры отравляющее действие водяного пара усиливается (т.к. при этом увеличивается коэффициент  $A$ ).

При большом содержании водяного пара торможение реакции аммиаком прекращается (поскольку в знаменателе можно пренебречь первым членом).

### Оптимальные условия ведения процесса.

Выбор оптимальных условий проведения того или иного каталитического процесса в промышленных реакторах определяется различными факторами; решающее значение имеют, однако, термодинамические характеристики процесса.

Скорость реакции синтеза аммиака зависит от давления, температуры и состава реакционной смеси. Эта зависимость выражается уравнением Темкина-Пыжева с коэффициентом симметрии  $\alpha = 0,5$ .

**Концентрация аммиака.** Скорость прямой реакции синтеза обратно пропорциональна парциальному давлению аммиака и, следовательно, его мольной доле, а для обратной реакции разложения характерна прямая пропорциональность. Таким образом, с повышением содержания аммиака общая скорость реакции падает (реакция «тормозится аммиаком»). Именно этим торможением объясняется повышение производительности процесса с ростом объемной скорости. Увеличение объемной скорости приводит к уменьшению прироста содержания аммиака и, тем самым, к увеличению средней скорости процесса. При низких температурах с повышением давления растет не только относительная степень превращения, но и абсолютное содержание аммиака в газовой смеси на выходе из реактора. Такой эффект влияния давления, возможно, тоже связан с торможением реакции водородом. По-видимому, при низких температурах значительная часть работающей поверхности заполнена хемосорбированным водородом. При высоких температурах выходы аммиака достигаются на смесях, близких к стехиометрическим, т.е. в условиях наибольших равновесных значений концентраций аммиака.

**Давление.** Скорость прямой реакции синтеза пропорциональна  $p^{1,5}$ , а скорость обратной реакции - разложение аммиака - обратно

пропорциональна  $p^{0.5}$ . С ростом давления наблюдаемая скорость реакции увеличивается. Как известно, образование аммиака из азота и водорода - реакция экзотермическая ( $\Delta H_{500^\circ\text{C}}; 30 \text{ МПа} = - 55,4 \text{ кДж/моль}$ ), сопровождается значительным уменьшением объема при постоянном давлении. Тем самым еще раз подтверждается вывод, что образованию аммиака благоприятствуют высокое давление и низкие температуры.

**Инертные примеси.** Как известно, производительность катализатора определяется, прежде всего, его химическим состоянием, макро- и микроструктурой, размером зерен, условиями восстановления и формирования. Зависит она от давления, температуры, объемной и линейной скоростей газового потока, состава газовой фазы по основным компонентам (азоту, водороду, аммиаку) и по примесям инертных газов (аргону, метану, гелию). Присутствие инертных примесей в смеси равносильно снижению общего давления, с увеличением их содержания скорость реакции уменьшается. Влияние инертных примесей на скорость реакции выражается (если отбросить второстепенные факторы) в том, что каждый процент этих примесей увеличивает эффективную мольную долю аммиака на 2 %. А поскольку в первом приближении скорость реакции обратно пропорциональна эффективной мольной доле аммиака, то каждый процент инертных примесей уменьшает скорость реакции на 2 % [1].

**Температура.** Температура влияет на константы скоростей прямой и обратной реакции  $k_1$  и  $k_2$ . Эту зависимость выражает закон Аррениуса:

$$k_1 = k_{1,0} \exp [- E_1/RT], \quad (7.32)$$

$$k_2 = k_{2,0} \exp [- E_2/RT], \quad (7.33)$$

где

$E_1$  и  $E_2$  - энергия активации прямой и обратной реакции;

$R$  - универсальная газовая постоянная;

$k_{1,0}$  и  $k_{2,0}$  - константы.

Из выражения закона Аррениуса видно, что с ростом температуры константы скорости быстро возрастают. Константы скорости прямой и обратной реакции связаны определенным соотношением с константой равновесия:

$$K_p^2 = \left( \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} \right) = \frac{k_1}{k_2}, \quad (7.34)$$

где  $K_p$  - константа равновесия синтеза аммиака.

Зависимость константы равновесия от температуры в первом приближении выражается законом Вант-Гоффа:

$$K_p = B \exp [Q_p/RT], \quad (7.35)$$

можно записать  $2Q_p = E_2 - E_1$ , (7.36)

где  $Q_p$  - тепловой эффект реакции синтеза.

Реакция синтеза аммиака экзотермична. Поэтому из этого равенства следует, что энергия активации обратной реакции больше энергии прямой реакции:

$$E_2 > E_1. \quad (7.37)$$

При низких температурах константа скорости обратной реакции уменьшается значительно быстрее константы скорости прямой реакции. При этом скорость обратной реакции становится много меньше скорости прямой реакции и ее можно не учитывать, поэтому в области низких температур повышение температуры приводит к увеличению скорости реакции. Наоборот, в области температур, близких к равновесной температуре, скорость обратной реакции составляет значительную часть скорости прямой реакции. Здесь более быстрый рост обратной реакции с температурой по сравнению с прямой приводит к тому, что с повышением температуры общая скорость реакции падает. Оптимальную температуру определяет такая характеристика катализатора, как энергия активации обратной реакции  $E_2$ . Для катализаторов различной активности оптимальные температуры одинаковы при одной и той же энергии активации.

Оптимальная температура зависит от состава реакционной смеси. С увеличением содержания аммиака и уменьшением содержания азота и водорода оптимальная температура уменьшается. Чем глубже прошла реакция, тем больше степень превращения, тем меньше оптимальная температура.

Низкому содержанию аммиака соответствует высокая оптимальная температура, которая может превысить максимально допустимую температуру катализатора. В этих случаях в качестве оптимальной температуры надо принимать максимально допустимую температуру [1].

**Соотношение реагентов.** Из общих соображений, а, также из анализа уравнения Темкина-Пыжова следует, что когда содержание какого-либо реагента (водорода или азота) приближается к нулево-

му или стопроцентному, в обоих случаях скорость реакции стремится к нулю. Существует оптимальное соотношение водорода и азота, при котором скорость реакции максимальна.

В соответствии с термодинамическими расчетами максимальный выход аммиака при высоких давлениях должен наблюдаться для соотношения  $P_{H_2}:P_{N_2}$  несколько меньше 3:1. В условиях промышленного каталитического синтеза такой выход достигается при отношении  $P_{H_2}:P_{N_2}$  близким к 3. Сдвиг максимума в сторону смеси, обогащенной азотом, в случае каталитического процесса может быть объяснен тем, что лимитирующей стадией процесса в широком интервале условий является активированная адсорбция азота. При использовании смесей, обогащенных водородом, протекание процесса на катализаторе при давлении 30 МПа и относительно низких температурах (350 °С) характеризуется тормозящим влиянием водорода на катализаторах, промотированных только оксидом алюминия (от 2 до 15 %  $Al_2O_3$ ). Степень приближения к равновесию тем меньше, чем выше концентрация  $Al_2O_3$ , ниже температура.

Анализ кинетических зависимостей синтеза аммиака позволяет сделать следующие выводы:

- эффективность процесса увеличивается с ростом давления, объемной скорости и уменьшением начального содержания аммиака и инертов;
- существует оптимальный температурный режим процесса, который является «падающим», т.е. с увеличением содержания аммиака оптимальная температура уменьшается;
- существует оптимальное соотношение водорода и азота, которое при низких содержаниях аммиака составляет 1,5, а при близких к равновесному - 3,0.

Рассмотрение теоретических вопросов синтеза аммиака, как видит читатель, невозможно без рассмотрения теоретических основ катализаторов синтеза. Ниже авторы остановятся на этих положениях.

### **Катализаторы синтеза аммиака.**

#### **Формула катализатора синтеза аммиака.**

**Катализаторы на основе одного металла.** Первые систематические исследования каталитической активности отдельных металлов в синтезе аммиака проведены Габером. Им испытаны не только легко восстанавливающиеся до элементов металлы, но и металлы,



которые восстанавливаются с трудом, например церий.

В таблице 4.1 представлены металлы, проявляющие каталитическую активность в синтезе аммиака [3].

Кроме металлов, вошедших в таблицу, каталитическую активность проявляют также Re, Cr и V. Исследовалась и платина, однако только при температуре 900 °С. Некоторые из упомянутых металлов, например Mo, V и U, в ходе реакции превращаются в нитриды.

Большинство элементов образуют нитриды. Элементы I,А и II,А групп образуют ионные нитриды. Литий и элементы II,А группы легко реагируют с  $N_2$ , давая устойчивые нитриды, но более тяжелые щелочные металлы непосредственно с  $N_2$  не взаимодействуют. Элементы III,Б группы легко дают стабильные ковалентные нитриды также в реакции с  $N_2$ . Нитриды элементов IV,Б - VIII групп представляют собой соединения внедрения. Сродство к азоту все еще велико у элементов IV,Б группы, но оно уменьшается при переходе к VIII группе, из элементов которой лишь Fe, Co, Ni образуют нитриды, причем только  $Fe_2N$  и  $Fe_4N$  получают при взаимодействии с  $NH_3$  при 400÷500 °С. Хотя  $Mo_2N$  можно получить исходя из  $N_2$ , образование нитрида ускоряется в присутствии  $H_2$ , т.е. действующим агентом является  $NH_3$ . Элементы I,Б и II,Б групп менее активны к  $N_2$ , а их нитриды, полученные лишь косвенными методами, неустойчивы. Элементы III,А группы образуют стабильные ковалентные нитриды.

Принято считать, что каталитическую активность вызывает хемосорбция  $N_2$ . Измерение теплоты хемосорбции  $N_2$  показало, что дифференциальная теплота хемосорбции уменьшается с увеличением степени заполнения поверхности.

Гетерогенно-кинетические процессы, к числу которых относится синтез аммиака, протекают на поверхности твердого тела, через ряд последовательных стадий, включающих в себя хемосорбцию реагирующих компонентов, их взаимодействие с образованием промежуточных соединений и конечного продукта и, наконец, десорбцию этого продукта с поверхности катализатора.

Скорость и механизм процесса на отдельных стадиях, а также зависимость их от температуры и других параметров, могут резко отличаться, что часто приводит к различным кинетическим закономерностям процесса на этих стадиях.

Изучение механизма каталитической реакции, даже такой относительно простой как синтез аммиака, является довольно сложной задачей, требующей сочетания различных физико-химических методов исследования.

На поверхности катализатора при адсорбции реагирующих газов протекают сложные процессы, сопровождающиеся глубокими изменениями электронного состояния поверхности твердого тела и адсорбирующихся газов. Хемосорбция газов может происходить без разрыва связей в молекуле адсорбента, с диссоциацией на атомы, зарядением частиц, с возникновением одноцентровых связей и т.д.

Теплоту хемосорбции для нулевого заполнения называют «начальной теплотой хемосорбции». Следует отметить, что начальная хемосорбция  $N_2$  на железе равна 293 кДж/моль, тогда как теплота образования  $Fe_4N$  составляет лишь 12,5 кДж/моль. Отсюда следует, что большую часть теплоты хемосорбции составляет та избыточная энергия, которая обусловлена связывающей способностью атомов металлической поверхности. Подобная же хемосорбция может происходить и на других металлах, которые не дают нитридов из  $N_2$ .

В настоящее время во всем мире катализаторы синтеза аммиака основаны на применении металлического железа, промотированного щелочными металлами, например, калием и различными другими оксидами - оксид алюминия и оксид магния. Основным материалом большинства промышленных катализаторов является магнетит ( $Fe_3O_4$ ).

Чистое железо - эффективный катализатор, но оно быстро теряет свою активность, если в катализаторе нет промотирующих оксидов.

Активность железа уменьшается при добавлении никеля, а сплав марганца с железом проявляет максимальную активность при 30÷40 % содержании Mn.

Обычный промотированный железный катализатор дополнительно активируется добавкой кобальта. Такие катализаторы получены обжигом в кислороде железокобальтовых сплавов с последующим введением промоторов. Катализаторы, полученные из железных сплавов с содержанием кобальта 10÷17 %, при температурах >475 °C активнее промышленного железного катализатора. Активность железного катализатора повышается при добавлении калия. Функция катализатора в синтезе аммиака заключается в образовании на каталитической поверхности нитридного соединения, которое затем гидрируется в аммиак. Связь азота с металлом достаточно слаба, тем не менее, она дает возможность адсорбироваться молекулам синтезируемого аммиака. Связь азота с металлом слишком сильна для таких элементов как литий, кальций и алюминий, которые образуют с азотом нитриды непосредственно в массе вещества. В первой

серии переходных металлов оптимум между образованием поверхностного нитрида и десорбцией аммиака с поверхности получен для железа, которое не образует нитрида непосредственно из азота, исключая случай очень высоких давлений, но легко образует их в реакции с аммиаком. Железо быстро хемосорбирует азот, это и есть та адсорбция, которую обычно считают стадией, лимитирующей скорость всего процесса синтеза.

Интенсивность каталитического процесса определяется не только скоростью химических превращений, происходящих на поверхности катализатора, но и процессами переноса вещества: реагентов к поверхности катализатора, а продуктов реакции - от поверхности в объем. Транспорт вещества в порах катализатора происходит в результате диффузии. Для промышленных катализаторов синтеза аммиака при атмосферном давлении диффузия - кнудсеновская (длина свободного пробега больше диаметра пор), а при повышенном (10 МПа и более) - нормальная (молекулярная).

Внутри пористого катализатора концентрации реагентов, по мере проникновения их в глубь зерна, падают, а продуктов - возрастают. Скорость каталитической реакции синтеза аммиака увеличивается с ростом концентрации реагентов и падением концентрации продуктов. Наряду с распределением концентрации в зерне имеется определенное распределение скоростей реакции: по мере продвижения вглубь зерна скорость реакции падает. Средняя скорость реакции в зерне зависит от его размера: с увеличением размера она уменьшается. Это явление принято называть внутридиффузионным торможением.

Существует несколько предельных случаев состояния системы. Первый из них отражает состояние, когда перепад концентрации компонентов на наружной поверхности и в центре зерна настолько мал, что скорость реакции в зерне практически постоянна. Это достигается на зернах достаточно малых размеров и (или) при низкой температуре. Здесь средняя скорость реакции в зерне совпадает с истинной скоростью реакции для состава реакционной смеси, омывающей зерно. Как принято в таком случае говорить, процесс идет в кинетической области. В этой области средняя скорость на зерне не зависит от его размера.

В противоположном крайнем случае концентрации компонентов резко меняются в пределах узкого приповерхностного слоя, достигают своих предельных, равновесных значений и остаются постоянными во всем остальном объеме зерна. В этом случае говорят,

что процесс идет в диффузионной области. В этой области реакция протекает лишь в узком приповерхностном слое, а основная масса зерна является как бы «балластом». Здесь средняя скорость реакции пропорциональна удельной внешней поверхности зерна, т.е. обратно пропорциональна его размеру. Толщину приповерхностного слоя, в котором концентрации достигают равновесных значений, называют «эффективной глубиной проникновения реакции».

Область, промежуточную между кинетической и диффузионной, называют переходной. Есть важное понятие: степень использования внутренней поверхности зерна катализатора (или фактор эффективности). Под этим подразумевается отношение средней скорости на зерне в кинетической области (в отсутствие внутридиффузионного торможения) к фактической средней скорости на зерне. Степень использования внутренней поверхности меньше единицы. В кинетической области она близка к единице. В диффузионной области степень использования внутренней поверхности обратно пропорциональна размеру зерна.

Как уже сказано выше, наибольшую каталитическую активность в синтезе аммиака проявляют железные промотированные катализаторы, полученные восстановлением из оксида железа или разложением цианидов железа.

Оксидные железные катализаторы могут быть получены либо сплавлением природного или искусственного магнетита с промоторами, либо совместным осаждением гидроксидов железа и промотирующих добавок с последующим их прокаливанием в окислительной среде. Катализаторы обладают недостаточной механической прочностью и потому мало применяются в синтезе аммиака.

Плавленные железные катализаторы, промотированные  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  и др. обладают высокой активностью и устойчивостью при эксплуатации. Железный плавленный катализатор в настоящее время применяют на всех промышленных установках по производству аммиака.

### Структура обычного железного катализатора до восстановления.

Исходя из вышеизложенного, обычный железный катализатор содержит  $0,6 \div 2,0\%$   $Al_2O_3$  и  $0,2 \div 1,5\%$   $K_2O$ , и его называют «дважды промотированным железом». В промышленных катализаторах наряду с  $Al_2O_3$  и  $K_2O$  иногда содержится  $CaO$ ,  $MgO$  или  $SiO_2$ .

Промоторы представляют собой невосстанавливающиеся вещества. Еще на ранних этапах разработки катализатора считали, что промоторы растворены в оксиде железа, находящегося в высокодисперсной форме, и после восстановления катализатора распределены по всему объему металла, образуя незримый скелет и предотвращая тем самым уменьшение поверхности и активности катализатора.

В окисленном состоянии катализаторы синтеза содержат  $90 \div 93$  % магнетита с некоторым избытком FeO против стехиометрии и  $7 \div 10$  % промотирующих добавок ( $Al_2O_3$ , CaO,  $K_2O$ ,  $SiO_2$  и др.). Магнетит является простейшим ферритом типа шпинели. При высокой температуре магнетит имеет обширную область гомогенности, при этом низкокислородная граница магнетитового поля соответствует строго стехиометрическому составу  $Fe_2O_3$ . При высоких концентрациях кислорода происходит растворение  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$ , при этом постоянная решетка магнетита уменьшается.

Магнетит может образовывать твердые растворы замещения и внедрения, при этом ионы других элементов замещают ионы железа в случае соблюдения определенных требований в отношении валентности и размера. Этим требованиям отвечают ионы алюминия, магния, циркония, ванадия, молибдена и т.д., тогда как ионы калия, кремния, натрия и т.д. им не удовлетворяют. Таким образом, катализатор представляет собой сложную многокомпонентную систему, причем промотирующие добавки находятся в небольших количествах, часто не влияя заметно на его оптические и структурные свойства.

Оксид алюминия в условиях плавки катализатора образует  $FeAl_2O_4$ , который, в свою очередь, образует твердый раствор с магнетитом. Оксид алюминия является классическим примером структурообразующего промотора. Его роль состоит, главным образом, в стабилизации дефектной мелкокристаллической структуры. При введении оксида алюминия в магнетит увеличивается активность и поверхность восстановленного катализатора, уменьшается величина кристаллов железа, снижается средний радиус пор. При этом возрастает устойчивость железного катализатора к воздействию кислород- и серосодержащих соединений, к перегреву. К структурообразующим относятся также  $MgO$ ,  $V_2O_5$  и др.

Образование твердого раствора между  $Fe_3O_4$  и  $Al_2O_3$  подтверждают следующие наблюдения:

1. По данным рентгеноструктурного анализа непромотированный катализатор до восстановления имеет шпинельную структуру

магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; как однопромотированный, так и дважды промотированный железные катализаторы по существу сохраняют ту же структуру и отдельных фаз в них не обнаружено.

2. Катализаторы  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ , полученные сплавлением с  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  или  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , почти не различаются по каталитической активности и независимо от модификации оксида алюминия, взятого для получения катализатора, содержат  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Так как, при температуре плавления  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  устойчив, а  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет структуру шпинели, сохранение  $\gamma$ -формы оксида алюминия в катализаторе происходит, вероятно, благодаря образованию твердого раствора с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
3. Позиции  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в шпинельной решетке магнетита легко занимают другие ионы, типа  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , сходные с ионами железа по валентностям и радиусу.
4. Параметры решетки плавленого оксида железа для серии образцов с возрастающим содержанием оксида алюминия линейно уменьшаются относительно величины  $\text{Al}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+})$ .

Для твердого раствора А-В постоянная решетки  $\alpha$  обычно является аддитивным свойством и по правилу Вегарда определяется уравнением:

$$\alpha = N_A \alpha_A + N_B \alpha_B, \quad (7.38)$$

где  $N$  - мольная доля А и В, соответственно.

При отношении  $\text{Al}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}) = 1$  постоянная решетки  $\alpha$  составляет 814 пм и близка к значению для соединения  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ . Отсюда следует, что твердый раствор образуют  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ .

Оксид калия в условиях приготовления катализатора может образовывать ферриты следующего состава:  $\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , причем  $\text{K}_2\text{O}$  может растворяться в магнетите. Оксид калия в плавленном катализаторе находится в двух формах: нерастворимой в воде, содержание которой не превышает 0,6 %, и водорастворимой. Введение в магнетит оксида калия незначительно меняет ряд свойств восстановленного катализатора: величину поверхности и каталитическую активность.

Феррит калия  $\text{KFeO}_2$  в некоторой степени растворим в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , однако из-за большого размера (133 пм) и низкого заряда ион  $\text{K}^+$  при этом вряд ли включается в матрицу магнетита. Очевидно,  $\text{K}_2\text{O}$  концентрируется в межповерхностных слоях между зернами магнетита. Соединения кремния и калия слабо растворимы в матрице  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

и, вероятно, образуют однородную смесь, которая, спекаясь, располагается на поверхности мелких частиц или образует включения в более крупных частицах. С увеличением содержания водонерастворимого  $K_2O$  до 0,5 % энергия активации уменьшается. Наибольшая возможная концентрация  $K_2O$  в фазе со структурой магнетита достигает ~0,5 %, а избыток  $K_2O$  находится вне этих частиц. Добавки  $SiO_2$  или  $CaO$  увеличивают содержание нерастворимого в воде  $K_2O$ , а для  $MgO$  такого эффекта не наблюдается. Высокоактивные катализаторы содержат нерастворимый  $K_2O$ , который неравномерно распределяется в зернах со структурой магнетита. К находится главным образом на границах зерен, Са - частично внутри, а в основном на граничной поверхности зерен, тогда как Al равномерно распределен по всему объему катализатора.

Таким образом, добавка оксида калия к катализатору, промотированному оксидом алюминия, в значительной степени увеличивает его активность при высоком давлении, несколько снижая при этом величину поверхности. Роль оксида калия состоит, главным образом, в повышении удельной активности железного катализатора, промотированного оксидом алюминия. Его действие обычно связывают с изменением адсорбционных характеристик поверхности. К модифицирующим промоторам также относятся  $PbO_2$ ,  $CaO$ . Оксид кальция является третьим основным промотором, присутствующим во всех промышленных катализаторах.

Образование твердого раствора происходит обычно путем замещения позиций решетки, растворимость замещающего иона зависит от его размера, заряда этого иона. Параметр решетки увеличивает  $Ca^{2+}$ , радиус которого больше, чем у  $Fe^{2+}$ , уменьшает ион с меньшим радиусом ( $Al^{3+}$ ) и почти не меняет  $Mg^{2+}$ . Считают, что  $Mg^{2+}$  не замещает ион  $Fe^{2+}$ , а занимает междузельные позиции в решетке магнетита. Хотя радиус  $Si^{4+}$  меньше,  $SiO_2$  не образует твердого раствора, поскольку мало влияет на постоянную решетки.

Трижды промотированный катализатор ( $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ) обладает более высокой активностью, чем дважды промотированный ( $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ). Считают, что  $CaO$  не только повышает активность, но и термостабильность катализатора, которая увеличивает продолжительность его эксплуатации. Оксид кремния в качестве промотора действует, очевидно, по схеме оксида кальция.

**Восстановленный катализатор.** Оксид железа можно восстановить до металла водородом или синтез-газом при температурах  $> 350\text{ }^{\circ}C$ . Восстановленный катализатор состоит из кристаллитов



$\alpha$ -железа. Если промоторы тонко диспергированы в объеме катализатора, то в ходе восстановления внешний объем частиц катализатора не меняется. Таким образом, удаление кислорода в реакции восстановления создает высокопористую структуру, которую в значительной степени определяет структура оксидного катализатора. Частицы восстановленного катализатора имеют плотность от 2,7 до 3,7 г/см<sup>3</sup>. Поскольку плотность чистого железа составляет 7,86 г/см<sup>3</sup>, более 50 % объема частицы катализатора занимают поры.

Первые данные о структуре восстановленного железного катализатора получены при изучении монослойной физической адсорбции N<sub>2</sub> для ряда промотированных и непромотированных катализаторов. Найдено, что площадь удельной поверхности катализатора возрастает приблизительно в 20 раз при добавлении Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в присутствии K<sub>2</sub>O не увеличивается. Площадь удельной поверхности достигает предельного значения при содержании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~2,5 % и далее уже не меняется. При содержании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 2,5 % его избыток находится вне кристалла железа.

При восстановлении плавленного промотированного железного катализатора происходят изменения в его физической структуре. Общая площадь поверхности растет линейно с увеличением степени восстановления до 90 % и достигает максимальной величины для катализатора, восстановленного на 99 %. Возрастание общей площади поверхности сопровождается линейным увеличением объема пор. Так средний диаметр пор, рассчитанный как  $d=4(\text{объем пор})/(\text{площадь поверхности})$ , практически не зависит от степени восстановления катализатора (при 20÷90 % восстановления) и составляет ~34 нм; он возрастает до 37,1 нм по мере приближения степени восстановления к 100 %. Такой же диаметр пор имеет и дважды промотированное железо. Сходная зависимость площади поверхности от степени восстановления (максимальная площадь поверхности достигается при 96 % восстановлении) получена и для железного катализатора, содержащего Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>O.

Для катализаторов Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с увеличением содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается увеличение площади поверхности, однако, доля, приходящаяся на свободную площадь поверхности железа, при этом уменьшается [3]. Тогда общая площадь поверхности железа должна иметь максимальное значение, а выход NH<sub>3</sub> коррелировать с изменением площади свободной поверхности железа. Отсюда был сделан вывод, что каталитическая активность катализаторов Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зависит исключительно от свободной поверхности железа и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при



содержании  $> 3\%$  уже неэффективна.

Активность катализатора  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  заметно возрастает при добавлении  $\text{K}_2\text{O}$ , достигает максимального значения, зависящего от температуры. В то же время при добавлении  $\text{K}_2\text{O}$  уменьшается как общая площадь поверхности, так и доля в ней свободного железа. Средний диаметр пор увеличивается с 28,4 нм для  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  не содержащего  $\text{K}_2\text{O}$ , до 48,4 нм для катализатора, обогащенного  $\text{K}_2\text{O}$ , хотя объем пор при этом остается постоянным и равен  $0,15 \text{ см}^3/\text{г}$  [3].

Суммируя вышеизложенное, можно сделать следующие выводы. Обычные железные катализаторы промотированы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$ ; промышленные катализаторы часто содержат также  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ . Роль как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так и  $\text{MgO}$  состоит в увеличении поверхности железа путем ингибирования как роста кристаллов железа, так и укрупнения частиц катализатора. Для достижения такого структурного эффекта необходимо при приготовлении катализатора тщательно смешивать  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с магнетитом. Каталитическая активность в ряду катализаторов  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  пропорциональна площади свободной поверхности железа, хотя для катализаторов, содержащих  $\text{K}_2\text{O}$ , эта закономерность не всегда выполняется. Удельная активность, отнесенная к площади поверхности железа, не всегда постоянна; этот эффект вызывают промоторы.

**Эффект промотора.** Оксиды с амфотерными и кислотными свойствами (типа  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ) промотируют железные катализаторы, увеличивая, а затем сохраняя площадь удельной поверхности железа. Активность катализатора  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  сильно возрастает при введении добавок  $\text{K}_2\text{O}$ , хотя при этом площадь удельной поверхности железа уменьшается. Количество хемосорбированного  $\text{N}_2$ , отнесенное к единице площади поверхности железа, для дважды промотированного катализатора больше, чем для катализаторов с одним промотором или из чистого железа.

Известно, что  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет кислую природу и она определяет специфические свойства катализатора  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ .

Катализатор  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  имеет еще одну характерную особенность. На этом катализаторе после хемосорбции  $\text{N}_2$  при  $390^\circ\text{C}$  увеличивается хемосорбция  $\text{H}_2$  при  $100^\circ\text{C}$ .

Сейчас считают, что хемосорбированный  $\text{N}_2$  даже при  $100^\circ\text{C}$  должен гидрироваться до  $\text{NH}_3$ . Возможно, что некоторая часть образующегося  $\text{NH}_3$  остается на поверхности в виде  $\text{NH}$  и  $\text{NH}_2$ . Во всяком случае специфический характер  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  хорошо объясняет кислотные свойства  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , удерживающего  $\text{NH}_3$  на поверхности

этого катализатора. Таким образом, действие  $K_2O$  состоит в нейтрализации кислотных свойств промотора  $\gamma-Al_2O_3$ , что обуславливает удаление образующегося аммиака с поверхности катализатора.  $K_2O$  промотирует растворение  $Al_2O_3$  в  $Fe_3O_4$  при изготовлении катализатора. Исходя из кислотной природы  $\gamma-Al_2O_3$  можно понять более легкую десорбцию  $NH_3$  с поверхности катализатора, содержащего  $K_2O$ . Однако, только этим нельзя объяснить высокую активность катализаторов, промотированных оксидом калия.

С точки зрения электронного взаимодействия скоростьопределяющая стадия в синтезе  $NH_3$  - перенос электронов от металла к  $N_2$ , образующему при этом отрицательный ион. Очевидно, что электронное состояние катализатора имеет очень большое значение. Логарифм константы скорости синтеза  $NH_3$  на промотированном железе при 30 МН/м<sup>2</sup> линейно растет с понижением работы выхода, и это сопровождается уменьшением энергии активации. Кроме того, работу выхода увеличивает адсорбция каталитических ядов, например  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $CO$  или  $O_2$ , введение  $Al_2O_3$ , но уменьшает добавка щелочных промоторов типа  $K_2O$ ,  $CaO$ .  $Ni$  и  $Si$  повышают работу выхода электрона и уменьшают активность, тогда как  $CO$  почти не влияет. Подводя итог, можно сказать, что хемосорбции  $N_2$  способствует уменьшение работы выхода электрона, т.е. повышение электронной плотности на железе.

**Специфическое промотирующее действие оксида калия.** Специфический промотирующий эффект  $K_2O$  должен проявляться в скорости хемосорбции. Если хемосорбция является диссоциативной, для изучения влияния промотора можно воспользоваться реакцией смешивания изотопов  $N_2$  [3]. Установлено, что хорошо известного смешения изотопов азота, усиливаемого  $H_2$ , не происходит на непромотированном железе, но оно наблюдается на  $Fe-Al_2O_3-K_2O$ , причем ускоряющий эффект  $H_2$  проявляется, если к непромотированному железу добавить  $K_2O$ . Другой результат получен для  $Fe-Al_2O_3$ . Введение  $H_2$  уменьшает скорость изотопного смешивания при низкой температуре и повышает энергию активации, между тем как на  $Fe-Al_2O_3-K_2O$  без  $H_2$  энергия активации уменьшается. Следовательно, добавки  $K_2O$  к железу вызывают смешивание изотопов, усиливаемое молекулярным водородом.

Сходное действие оказывает  $K_2O$  на усиливаемую  $H_2$  хемосорбцию  $N_2$  на железе. На  $Fe-Al_2O_3-K_2O$  скорость хемосорбции  $N_2$  возрастает при коадсорбции его с  $H_2$ , однако на  $Fe-Al_2O_3$  такого ускорения не наблюдается. Водород ускоряет хемосорбцию азота на  $Fe$

$K_2O$  и  $Fe-K_2O-Al_2O_3$ , но не меняет ее скорость для  $Fe-Al_2O_3$ . Таким образом, добавки  $K_2O$  к железу приводят к ускорению в присутствии водорода, как хемосорбции, так и смешивания изотопов азота.

Кроме того,  $K_2O$ , возможно, вызывает изменение природы основной адсорбированной частицы в ходе синтеза  $NH_3$ . При низких температурах  $NH$ -основная адсорбированная частица на  $Fe-K_2O-Al_2O_3$ , но азот  $N$  - на  $Fe$  и  $Fe-Al_2O_3$ .

По-видимому, в присутствии  $K_2O$  частица, адсорбированная на железе, переходит в другую, более восстановленную форму, а именно  $N$  превращается в  $NH$ ; это вероятно, по крайней мере, при низкой температуре.

Специфичность промотирующего действия  $K_2O$  может быть сведена к следующему:

- а)  $K_2O$  вызывает хемосорбцию и смешивание изотопов  $N_2$ , ускоряемые водородом;
- б) превращает адсорбированную частицу в более гидрированную;
- в) повышает активность поверхности железа.

Эффекты «а» и «б», по-видимому, взаимосвязаны, поскольку ускоряемая  $H_2$  хемосорбция приводит к образованию на поверхности  $NH$  вместо  $N$ . Возможно, что все эти эффекты обусловлены донированием электронов от  $K_2O$  на железо.

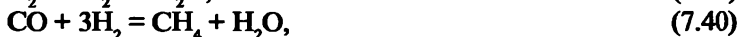
### Каталитические яды.

Временное отравление катализатора вызывается кислородом,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ . Все эти яды приблизительно эквивалентны по кислородной основе. 100 ppm кислорода оказывает почти такое же действие, как 100 ppm  $CO_2$  или 200 ppm  $CO$ . Активность катализатора полностью восстанавливается при работе на чистом газе. Возможно, что отравление связано с окислением высокоактивного железа, обладающего немного большей свободной энергией, чем основная часть железа и что поверхность катализатора можно рассматривать состоящей из железа, обладающего различными свободными энергиями и активностями.

Если отравление продолжается долго (не дни, а недели), то получается некоторый постоянный эффект и активность катализатора при работе на чистом газе восстанавливается не полностью. Работа при высокой температуре усугубляет эффект постоянного отравления.

В присутствии соединений кислорода скорости, как окисления, так и восстановления железа являются значительными. Повторное окисление и восстановление железа, возможно, происходит как один непрерывный процесс, во время которого железо может спекаться. Скорость спекания возрастает с увеличением концентрации воды, особенно при повышенных температурах. Увеличение кристаллов железа - необратимый процесс, в результате которого происходит постоянное уменьшение поверхности и активности железа.

Как известно, в условиях синтеза аммиака в присутствии кислородсодержащих соединений протекают следующие реакции:



так, что независимо от природы исходного кислородсодержащего соединения, отравление катализатора вызывает водяной пар.

При действии паров воды на железные катализаторы синтеза аммиака почти во всех случаях наряду с явлением обратимого отравления наблюдается и необратимое снижение активности катализаторов. Процесс необратимого отравления сложен и в зависимости от содержания промоторов, концентрации яда, времени, температуры и давления в большинстве случаев сопровождается одновременным снижением удельной активности и величины поверхности.

Как известно, основными промоторами железного катализатора являются  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ . Установлено, что данные по влиянию промоторов на необратимое отравление катализаторов синтеза аммиака парами воды показали, что дезактивация катализатора существенно зависит как от природы, так и от содержания вносимой добавки. Если структурообразующие промоторы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) повышают устойчивость контактов к отравлению парами воды, то щелочные вызывают противоположное действие.

Повышение содержания щелочного промотора ускоряет процессы, приводящие к снижению величины поверхности. Однако еще больше, чем поверхность, снижается здесь активность катализатора, в результате чего резко падает общая активность контакта. Снижение удельной активности связано, вероятно, с перераспределением щелочного промотора на поверхности катализатора.

В процессе отравления уменьшается общая поверхность, а также щелочная и железные части поверхности катализатора. Причем,

железная часть поверхности снижается в большей степени, чем щелочная. В свою очередь, от воздействия яда щелочная поверхность изменяется в меньшей степени, чем общая, так что доля щелочной поверхности растет.

Влияние СаО на необратимое отравление катализатора парами воды аналогично влиянию  $K_2O$ , но проявляется в меньшей степени. Следует отметить, что введение оксида кальция в состав катализатора позволяет наряду с повышением удельной активности увеличить его механическую прочность. Вероятно, увеличение механической прочности катализаторов при введении оксида кальция связано с образованием ряда сложных ферритов, способствующих «цементированию» катализатора.

При наличии в катализаторе типичного структурообразующего промотора  $Al_2O_3$  устойчивость катализатора к отравлению парами воды возрастает с увеличением содержания промотора. Можно сказать, что устойчивость контактов к необратимому отравлению парами воды зависит от содержания и соотношения щелочных и структурообразующих добавок.

При воздействии яда на свежеприготовленный катализатор наблюдается резкое снижение активности контакта за сравнительно непродолжительное время. После частичной дезактивации катализатора скорость снижения активности становится значительно меньше. Зависимость дезактивации от времени носит экспоненциальный характер также, как и от концентрации яда. Так, воздействие паров воды при небольших концентрациях приводит к необратимому снижению активности катализатора. С ростом содержания ядов в газовой смеси дезактивация катализатора усиливается, но в значительно меньшей степени.

Необратимое отравление катализаторов под воздействием паров воды в большей степени наблюдается при относительно низких температурах синтеза (400, 350 °С). С увеличением отравляющего действия яда (концентрации и продолжительности его действия) дезактивация катализатора наблюдается и при более высокой температуре синтеза. Можно условно говорить о существовании на поверхности катализатора низко- и высокотемпературных участков, первые из которых очень чувствительные к ядам, работают главным образом в области относительно низких температур, а вторые, менее отравляющиеся парами воды, работают при относительно высоких температурах (>400 °С).

На процесс дезактивации железных катализаторов синтеза аммиака заметное влияние оказывают также температура и давление, при которых осуществляется процесс отравления. Необратимое отравление с ростом температуры и давления заметно усиливается. Усиление дезактивации с повышением температуры связано в основном с рекристаллизационными процессами, особенно усиливающимися при высоких температурах. Усиление дезактивации с ростом давления также, вероятно, связано с увеличением рекристаллизационных процессов от увеличения парциального давления паров воды.

Опытные данные показывают, что снижение активности железного катализатора от действия водяного пара не зависит от объемной скорости газовой смеси.

Таким образом, дезактивация катализатора зависит от химического состава контакта и реакционной смеси, а также от условий процесса, но не зависит от объемной скорости газовой смеси во время отравления. С повышением температуры максимальный выход аммиака на катализаторах разной активности имеет место при различных соотношениях водорода к азоту. Причем, чем более отравлен катализатор, тем больше требуется избыток азота по отношению к стехиометрии.

При действии водяного пара не только значительно снижается скорость реакции синтеза аммиака, но и весьма существенно изменяется сам катализатор. Особенно большое изменение происходит активной части его поверхности, отличающейся большим избытком свободной энергии. Каждому составу реакционной смеси отвечает определенный стационарный состав катализатора, зависящий от соотношения скоростей воздействия на катализатор отдельных компонентов реакционной смеси. При проведении синтеза аммиака из азотоводородной смеси, содержащей пары воды, происходят совместно синтез аммиака из азота и водорода и окислительно-восстановительные процессы с участием  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ , в результате которых может происходить переход активного состояния поверхности катализатора в термодинамически устойчивое и одновременно регенерация активных состояний. Протекание этих процессов может вызвать необратимое изменение активной поверхности катализатора.

Как было отмечено выше, на поверхности катализатора имеются более и менее активные участки. Первые из них начинают работать при относительно низких температурах катализа и являются нестабильными по отношению к влиянию паров воды (низкотемпературные). Менее активные участки проявляют свою активность при

более высоких температурах и являются более устойчивыми к ядам (высокотемпературные). При воздействии яда в первую очередь перестают работать более активные участки, что приводит к дезактивации катализатора при низких температурах синтеза.

Возникновению высокотемпературных участков способствуют структурообразующие промоторы, например  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Повышению активности катализатора при низких температурах синтеза способствует введение в контакт щелочных промоторов, например  $\text{K}_2\text{O}$ . Вместе с тем  $\text{K}_2\text{O}$  обуславливает понижение устойчивости катализатора к действию паров воды.

В железных промотированных катализаторах яд в малых концентрациях выводит из строя низкотемпературные участки, но может не отравлять высокотемпературные участки. При увеличении концентрации яда возможно уже отравление и высокотемпературных участков. При переходе на чистую азотоводородную смесь низкотемпературные участки не регенерируются, в то время как высокотемпературные участки в основном довосстанавливаются и для них характерно преимущественно обратимое отравление. Наблюдаемое при этом снижение величины поверхности происходит в основном за счет рекристаллизации ее железной части. Таким образом, под влиянием реакционной среды происходит изменение каталитически активной части поверхности катализатора, вследствие окислительно-восстановительных процессов. В присутствии яда ускоряются рекристаллизационные процессы, приводящие к уменьшению всей поверхности катализатора, а также, возможно, процессы перераспределения щелочного промотора. При дезактивации в первую очередь разрушаются высокоактивные участки поверхности, так что в промышленности в процессе участвует катализатор пониженной активности. Для сохранения высокой активности катализатора на весь период эксплуатации необходимо в промышленных условиях обеспечить предельно возможную, с экономической и технической точки зрения, очистку азотоводородной смеси от кислородсодержащих соединений.

Ядами необратимого отравления являются сера, мышьяк, фосфор. Они, вероятно, более стабильны, чем соединения кислорода, поэтому восстановление каталитической активности после их отравления происходит очень медленно, если вообще происходит.

Примесями, попадающими на катализатор из сырья, являются металлоиды - сера, фосфор, хлор и т.д., либо металлы - медь, никель, марганец, хром и т.д. Наиболее отрицательное действие на



активность катализатора оказывают сера и фосфор. Так, 0,03% S снижают активность катализатора более чем на 30%, при содержании 0,6% S он практически полностью теряет активность.

В отличие от отравления кислородсодержащими соединениями, отравление серой имеет необратимый характер в том смысле, что сера захваченная катализатором (в количествах, отвечающих неполному отравлению), не удаляется впоследствии в газовую фазу при обработке катализатора чистой азотоводородной смесью. Отравление серой обусловлено простым покрытием поверхности серой (блокировкой поверхности). Наиболее просты явления при отравлении катализатора промотированного  $Al_2O_3$ . Отравление в этом случае носит необратимый характер. При покрытии серой до 20 % активность катализатора почти не снижается. При покрытии около 80 % поверхности серой синтез  $NH_3$  на катализаторе прекращается. Катализатор, промотированный еще и  $K_2O$ , меньше подвержен отравлению серой очевидно вследствие химического взаимодействия  $K_2O$  и  $H_2S$ . Этим объясняется способность данных катализаторов после отравления повышать активность при работе на чистой азотоводородной смеси. Роль промотора  $K_2O$  в катализаторе по отношению к отравляющему действию  $H_2S$  - введение в катализатор  $K_2O$  в несколько раз повышает устойчивость катализатора за счет связывания сероводорода с калием.

Отравляющее действие фосфора несколько слабее, чем серы. Из металлов наиболее сильное дезактивирующее влияние оказывает медь. Степень дезактивации катализатора серой зависит от химического состава катализатора. Так  $Al_2O_3$  и  $K_2O$  увеличивают устойчивость катализатора к сере. Сера практически приходит в виде сероводорода, причем для полной дезактивации катализатора достаточно 0,7 %  $H_2S$  от массы катализатора.

Даже в отсутствие ядов происходит некоторая медленная рекристаллизация поверхности железа - процесс, который протекает быстрее при высоких температурах. Вообще, температура 540°C должна рассматриваться как верхний предел для катализатора.

При эксплуатации катализаторов синтеза аммиака необходимо также обращать внимание на присутствие высших углеводородов в синтез-газе. Присутствие высших углеводородов в синтез-газе может быть обусловлено только одним из моментов, а именно: компрессоры синтез-газа (поз.103-J, поз.401) имеют две маслосистемы:

а) систему смазки;



- б) систему уплотнения маслом от прорыва рабочей среды в окружающую среду.

На ОАО «Концерн Стирол» в процессе эксплуатации реконструированной колонны синтеза аммиака произошло отравление катализатора, попавшим в колонну уплотнительным маслом из компрессора синтез-газа поз.103-Ж. Ниже мы приводим подробное описание этой ситуации, методику обследования узла синтеза и практические рекомендации.

В январе 1994 года на агрегате синтеза аммиака поставки фирмы «KLE» на Горловском ОАО «Концерн Стирол» колонна синтеза аммиака была реконструирована на 2 полочную радиальную в соответствии с проектом датской фирмы «Haldor Topsøe». В колонну загрузили катализатор марки KM1 и KM1R (частично восстановленный) срок службы которого не менее 5 лет.

В марте 1994 года колонна была включена в работу.

Анализ работы узла синтеза аммиака в январе 1999 года показал, что после 4 лет и 10 месяцев эксплуатации катализатора при нагрузке по технологическому газу в первичный риформинг 40 тыс.м<sup>3</sup>/ч (по проекту 42,96 тыс.м<sup>3</sup>/ч) и 4000 м<sup>3</sup>/ч водородной фракции на всас I ступени компрессора поз.103-Ж, температуре газа на входе в колонну 149-154 °С (норма 138 °С), на входе в первую полку 439-448 °С, по полкам температура была следующей:

выход из I полки (1,2 м)	- 543÷550 °С;
выход из I полки (3,5 м)	- 553÷560 °С;
вход во II полку	- 442÷446 °С;
выход из II полки	- 502÷506 °С;
температура газа на выходе из колонны	- 312÷318 °С (норма 352 °С).

При содержании аммиака 3,3÷3,7 %, инертнов -12,0÷14,5 % и соотношении Н<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> равном 2,81÷3,0:1 в газе на входе в колонну синтеза давление газа в колонне поз.105-Д достигало 270 кгс/см<sup>2</sup> (при норме 213 кгс/см<sup>2</sup>), а сопротивление ее 12 кгс/см<sup>2</sup> при норме 4 кгс/см<sup>2</sup>.

При температуре первичной конденсации аммиака 14÷15 °С, вторичной конденсации - минус 6 °С ÷ минус 8 °С концентрация аммиака на выходе из колонны колебалась в пределах 15,3÷16,2 % (норма 17,2%), расход продувочных газов с узла синтеза составлял 9200÷9500 м<sup>3</sup>/ч с содержанием NH<sub>3</sub> 1,9÷2,6 %, съем аммиака с колонны был 12÷12,5 % при норме 14÷15 %. Выработка аммиака с агрегата составляла 1342÷1370 т/сутки, расходный коэффициент по природному газу - 1252÷1255 м<sup>3</sup>/т NH<sub>3</sub>.

Следует отметить, что степень открытия холодного байпаса на I полку составляла 33 %, квенч-газа во встроенный теплообменник и на вторую полку - 100 %, по основному ходу - 85 %.

Из вышеизложенного следует, что произошла дезактивация катализатора синтеза аммиака, связанная с попаданием масла в контур синтеза во время остановок и пусковых операций компрессора синтез-газа в течение 1996-1997 гг., что привело к необратимому отравлению катализатора. Снижение степени конверсии синтеза аммиака, увеличение перепада колонны синтеза и давления в ней, снижение температуры газа на выходе из колонны и повышения ее на входе в колонну синтеза свидетельствует о падении активности катализатора синтеза.

Анализ работы узла синтеза аммиака в сентябре 1999 года показал, что нагрузка по технологическому газу на агрегат 39÷39,5 тыс.м³/ч. На нагнетании I ступени компрессора поз.103-Г расход свежего синтез-газа колебался в пределах 186÷189 тыс.м³/ч. Технологический режим колонны синтеза поз.105-Д был следующим:

		норма
- состав газа на входе в колонну, % об.:		
NH <sub>3</sub>	- 3,2 ÷ 3,8	2,64
H <sub>2</sub>	- 64,0 ÷ 66,4	64,77
N <sub>2</sub>	- 18,9 ÷ 20,0	21,59
Ar	- 3,6 ÷ 4,0	
CH <sub>4</sub>	- 7,4 ÷ 8,0	
инерты (Ar+CH <sub>4</sub> )	- 11,0 ÷ 12,0	11,00
- давление газа на выходе из колонны (PI-90)	- 271 ÷ 278 кгс/см²	213 кгс/см²
- сопротивление колонны (PdI-32)	- 5,5 ÷ 5,9 кгс/см²	4 кгс/см²
- температура газа:		
вход в колонну	- 152 ÷ 160 °C	138 °C
выход из колонны	- 309 ÷ 315 °C	352 °C
- соотношение H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>	- 3,1 ÷ 3,4 : 1	3:1
Степень открытия клапанов по подаче газа в колонну составляла:		
- по холодному байпасу на I-ую полку HC-7		- 10-20 %
- во встроенный межполочный теплообменник:		
HC-13		- 100 %
HC-14		- 100 %
HC-15		- 100 %
- по основному ходу газа HC-16		- 95÷100 %.

Температурный режим в зоне катализа изменялся в пределах:

	северная сторона	южная сторона
вход в I полку (т.27/32)	447÷453	449÷454
на глубине 1,2 м (т.28/33)	556÷563	546÷555
на глубине 3,5 м (т.29/34)	562÷566	563÷567
выход из I полки (т.30/35)	449÷456	449÷455
(вход во II полку)		
выход со II полки (т.31/36)	501÷507	501÷507.

Из приведенных данных видно, что температура в зоне катализа первой полки (т.28÷т.34) на 26÷47 °С превышает максимально допустимую для данного катализатора (520 °С) и практически исчерпан его температурный запас. Анализируя температурный режим в колонне синтеза можно сказать, что подача газа на колонну синтеза с температурой 152÷160 °С против 138 °С по проекту инофирмы «Haldor Topsøe» и за пределами высокие температуры в зоне катализа I полки свидетельствуют о значительной дезактивации катализатора первой полки.

При этом содержание аммиака в циркуляционном газе на выходе из колонны колебалось в пределах 13,7÷14,8 % против 15,3÷16,2 % в январе 1999 года, общий расход продувочных газов – 10250 ÷ 10800 м³/ч против 8000 м³/ч по регламенту, температура вторичной конденсации (-2) ÷ (-7) °С.

Съем аммиака с колонны синтеза при этом составлял в среднем 10,7 % против 14÷15 % по рекомендации инофирмы. Выработка аммиака 1192 ÷ 1362 т/сутки.

Далее 15 сентября 1999 года при постоянных нагрузках:

- технологического газа в ППР	- 39,5 тыс.м³/ч,
- воздуха во вторичный риформинг	- 48,7 тыс.м³/ч,
- свежего синтез-газа на нагнетании	
I ступени компрессора поз.103-J	- 189 тыс.м³/ч,
- соотношении $H_2:N_2$ в газе на входе	
в колонну	- 3,04÷3,17 : 1
и составе газа на входе в колонну синтеза (900):	

Ar	-	3,5 %
$H_2$	-	64,5 %
$CH_4$	-	7,5 %
$N_2$	-	21,2 %
$NH_3$	-	3,2 %
инерты	-	11,1 %

практически одновременно имело место резкое повышение сопротивления колонны синтеза и снижение температуры в зоне ка-

тализа.

Однако анализ трендов по изменению давления и температуры в колонне синтеза во времени за 15.09.99г. показал, что в колонне поз.105-Д первоначально, в 14<sup>00</sup>, начался рост сопротивления и через 6 минут показание его возросло с 5,9 до 6,9 кгс/см<sup>2</sup>, давление в колонне - с 276 до 283 кгс/см<sup>2</sup>.

Спустя 5 минут температура на входе в 1 и 2 полки и в зоне катализа 1 полки снизилась на 6÷8 °С, а затем вновь возросла и в 19<sup>00</sup> составляла:

	северная сторона			южная сторона		
	15 <sup>00</sup>	15 <sup>05</sup>	19 <sup>00</sup>	15 <sup>00</sup>	15 <sup>05</sup>	19 <sup>00</sup>
- вход в I полку	451	443	452	451	443	453
- в слое катализатора I полки						
глубиной 1,2 м	558	552	570	551	543	565
" - 3,5 м	564	558	573	564	558	574
- вход во II полку	444	437	447	452	445	492
- выход со II полки	504	496	503	504	496	504
- вход в поз.105-Д	154	159				
- выход из колонны	309	314				

Степень открытия клапанов по потокам газа в колонну синтеза была следующей: НС-7 - 16 %, НС-13, 14, 15, 16 - 100 %. При содержании инертов 11,1 % в газе на входе в колонну содержание аммиака на выходе из колонны понизилось с 14,6 % до 13,8 %. Съем аммиака с колонны составлял 10,6 %.

Следует отметить, что после пуска агрегата из останова (22-24.08.99г.) с 25.08.99г. по 28.08.99г. содержание масла в продукционном аммиаке составляло 2,1÷8,4 мг/дм<sup>3</sup> при норме регламента не более 2 мг/дм<sup>3</sup>. Имели место нарушения по содержанию масла в жидком аммиаке и 2.09.99г., наличие которого составляло 3,63÷4,7 мг/дм<sup>3</sup>.

С целью выяснения причин резкого повышения сопротивления колонны синтеза и давления газа на выходе из колонны, вызвавших снижение съема аммиака с колонны синтеза и уменьшение нагрузки по газу на агрегат, было проведено обследование и анализ работы узла синтеза аммиака.

В процессе обследования установлено:

- тенденция повышения сопротивления колонны синтеза и давления по выходу газа из поз.105-Д при снижении нагрузки по расходу природного газа на технологию;

- отсутствие перетока газа из трубного пространства (по которому идет циркуляционный газ на колонну) в межтрубное пространство теплообменника поз.121-С;
- наличие масла в жидком аммиаке из сепаратора поз.107-F в количестве 0,07 мг/дм<sup>3</sup>, свидетельствующее о том, что в колонну синтеза масло попало со свежим синтез-газом в остановочно-пусковой период с 22-24 августа 1999г.

Следует отметить, что за период эксплуатации катализатора с марта 1994г. (перегрузка катализатора) имело место неоднократное попадание масла с газом в колонну синтеза на катализатор.

Масло представляет собой смесь высших углеводородов с незначительным содержанием сернистых соединений, вызывающих необратимое отравление, приводящее к стойкой потере активности железного катализатора.

При попадании масла в колонну в процессе синтеза аммиака высшие углеводороды разлагаются и отравляют катализатор. На катализаторе при этом осаждается углерод. Это приводит к ухудшению работы колонны синтеза, вследствие блокировки углеродом активной поверхности железного катализатора, а в итоге к снижению скорости внутренней диффузии исходных реагентов ( $H_2$  и  $N_2$ ) к активным центрам катализатора, замедлению хемосорбции и взаимодействия реагирующих компонентов ( $H_2$  и  $N_2$ ) на активной поверхности контакта.

В процессе длительной эксплуатации катализатора синтеза аммиака попадание на него масла с газом (из-за некачественного состояния уплотнений компрессора поз.103-Д) приводит к спеканию катализатора, образованию «коржей» в его объеме, байпасированию газа в слое катализатора и его перегреву.

Согласно рекомендациям фирмы «Н.Торсое» в процессе эксплуатации катализатора КМ1 температура по слоям должна поддерживаться в пределах 370-520 °С. С увеличением срока пробега (не менее 5 лет) и «старения» катализатора его можно эксплуатировать при температуре до 540÷550 °С.

Отмечено, что в период обследования температура в слое первой полки катализатора составляла:

- на глубине 1,2 м - 546÷560 °С;
- »- 3,5 м - 562÷567 °С.

Наличие предельно высоких температур в слое катализатора 1 полки и попадание масла с газом в колонну способствовало разрушению катализатора, образованию агломератов и «коржей» в зоне

катализа, что вероятнее всего 15.09.99г. и привело к частичному сокращению проходимости газа из радиальной зоны катализатора 1 полки. Это и привело к резкому увеличению давления газа до 283 кгс/см<sup>2</sup> на выходе из колонны, повышению сопротивления колонны с 5,9 до 7,5 кгс/см<sup>2</sup>, снижению объемной скорости газа и диффузионных процессов в зоне катализа, байпасированию газа в слое катализатора, а, следовательно, к резкому падению, а затем росту температуры первой полки до 570÷574 °С.

Затем, 17.09.99г. при снижении содержания инертных до 9,27÷9,66 % в газе на колонну за счет увеличения продувки из контура синтеза до 11000 м<sup>3</sup>/ч и перераспределения газовых потоков на колонну в соответствии

НС-7	- 27÷ 32 %
НС-13, 14, 15	- 90÷100 %
НС-16	- 85÷100 %

и в самой колонне температура в слое первой полки понизилась до 547÷567 °С. При содержании аммиака 3,14÷3,47 % и соотношении Н<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>, равном 3,47÷3,6 : 1 в газе на входе в колонну, температуре вторичной конденсации (-6,4 °С) ÷ (-6,7 °С), сьем аммиака с колонны синтеза по- прежнему был низкий и составлял 10,38÷10,78 %, в среднем 10,59 % (табл.1) против 14÷15 % рекомендованной иностранной фирмой.

Выработка аммиака составляла 1180÷1209 т/сутки при норме регламента 1360 т/сутки.

Таким образом, в результате анализа работы узла синтеза аммиака и проведенного обследования установлено, что:

1) причиной резкого повышения давления газа на выходе из колонны и сопротивления колонны синтеза явилось:

- уплотнение массы катализатора вследствие его разрушения в слое первой полки, из-за ранее имевшего места попадания масла с газом в колонну синтеза из-за некачественного состояния уплотнений компрессора синтез-газа поз.103-Ж;
- образование агломератов и «коржей» в зоне катализатора первой полки, вследствие воздействия высоких температур 547÷574 °С (против 540÷550 °С допустимой для катализатора КМ1), что привело к частичному сокращению проходимости газа из радиальной зоны катализатора 1 полки.

2) произошла значительная дезактивация катализатора колонны синтеза аммиака, связанная с попаданием масла в контур синтеза

**Таблица 7.1 Состав циркуляционного газа на входе и выходе из колонны синтеза поз.105-Д.**

Дата	Точка отбора	Состав газа, %						Соотношение $H_2 : N_2$	Съем $NH_3$ , %
		$Ar + O_2$	$H_2$	$CH_4$	$N_2$	$NH_3$	Инерты $Ar + CH_4$		
17.09.99г.	Вход в колонну	2,99	68,15	6,28	19,11	3,47	9,2	3,57	10,78
	Выход из колонны	3,34	59,34	6,95	16,12	14,25	10,29	3,68	
	Вход в колонну	3,09	67,68	6,28	19,51	3,44	9,70	3,47	10,73
	Выход из колонны	3,52	67,61	6,95	16,74	14,17	10,47	3,50	
18.09.99г.	Вход в колонну	3,19	67,61	6,47	19,32	3,41	9,66	3,50	10,47
	Выход из колонны	3,52	59,28	7,06	16,28	13,88	10,56	3,64	
20.09.99г.	Вход в колонну	3,10	68,28	6,49	18,99	18,99	3,14	9,59	10,38
	Выход из колонны	3,46	59,93	7,09	16,00	16,00	13,52	10,55	

во время остановок и пусковых операций компрессора синтез-газа в течение 1996-1997гг. Снижение степени конверсии синтеза аммиака, увеличение перепада колонны синтеза до  $8 \div 8,2$  кгс/см<sup>2</sup> и давления в ней до 283 кгс/см<sup>2</sup>, снижение температуры газа на выходе из колонны до  $306 \div 311$  °С и повышения ее на входе в колонну синтеза до  $150 \div 153$  °С свидетельствует о падении активности катализатора синтеза. Съем аммиака с колонны синтеза составлял  $10,38 \div 10,78$  % (норма  $14 \div 15$  %), выработка аммиака -  $1180 \div 1219$  т/сутки. Для обеспечения эффективной и стабильной работы узла синтеза аммиака при проектной нагрузке по природному газу на агрегат колонну синтеза аммиака необходимо полностью перегрузить свежим катализатором.

Для обеспечения длительной и эффективной работы катализатора синтеза аммиака в процессе его эксплуатации исключить попадание масла с циркуляционным газом в колонну синтеза.

Метан, в отличие от других углеводородов, совершенно не оказывает вредного влияния на катализаторы синтеза аммиака. Высшие углеводороды в процессе синтеза разлагаются и отравляют катализатор. На катализаторе при этом отлагается углерод и высокомолекулярные органические соединения. В синтез-газ такие соединения могут переходить из исходного сырья или из смазки компрессоров.

Повторяясь еще раз, из-за важности процесса, скажем, что в синтез-газе всегда в небольших количествах содержится  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  и  $CO$ . Заметное снижение активности катализатора наблюдается уже при содержании  $0,005 \div 0,01$  % оксида углерода. Предельно допустимое содержание  $CO$  для промышленных агрегатов не должно превышать  $0,002$ %. Кислород и оксиды углерода реагируют на первых слоях катализатора с водородом:



и, собственно, отравляющее действие на катализатор оказывает главным образом водяной пар, образующийся по этим реакциям.

### Принципы технологии синтеза аммиака.

#### А. Проект фирмы «Kellogg»

Пройдя стадию метанирования, охлажденный синтез-газ поступает в сепаратор поз.104-F, расположенный на всасе компрессора синтез-газа поз.103-J. В сепараторе отделяется вода в количестве примерно  $2100$  кг/ч, полученная в результате реакции метанирования (рис.6.1).

Качество синтез-газа, выходящего из сепаратора поз.104-F, непрерывно контролируется автоматическими газоанализаторами. Требования к качеству синтез-газа:

содержание  $H_2$  -  $73,9$  %,

содержание  $CH_4$  -  $1,1$  %,

содержание  $CO+CO_2$   $< 10$  ppm.



Из сепаратора поз.104-F синтез-газ с давлением 25 кгс/см<sup>2</sup> и температурой 43 °С сжимается в первой ступени компрессора синтез-газа поз.103-J (рис.1.6) и выходит из нее с давлением 54 кгс/см<sup>2</sup> и температурой 140 °С.

Этот поток синтез-газа охлаждается до температуры 49 °С в двух ступенях охлаждения, сначала до температуры 88 °С в теплообменнике поз.136-С посредством теплообмена с газом из абсорберов СО<sub>2</sub>, затем до 49 °С в воздушном холодильнике поз.177-С.

Газ, охлажденный таким образом до температуры 49 °С, поступает в сепаратор поз.105-F, где из него удаляется вода насыщения. Газ выходит из сепаратора поз.105-F через брызгоотделитель и направляется во вторую ступень компрессора. Все ступени компрессора защищены от предпompажного и помпажного режима работы перепуском части синтез-газа с высокой ступени на низкую ступень специальными регуляторами расхода.

Из сепаратора поз.105-F отбирается часть синтез-газа в количестве примерно 6000 нм<sup>3</sup>/ч для гидрирования серосодержащих соединений на стадии сероочистки.

Газ, имеющий давление приблизительно 52,3 кгс/см<sup>2</sup> и температуру 49 °С, входит во вторую ступень компрессора синтез-газа поз.103-J, где он сжимается до давления примерно 101,7 кгс/см<sup>2</sup> и нагревается до температуры 149 °С. Далее газ из второй ступени компрессора проходит через холодильник поз.116-С, где охлаждается до температуры примерно 49 °С. Затем проходит холодильник поз.129-С, где он охлаждается до 8 °С и поступает в сепаратор поз.123-F для отделения влаги.

Перед холодильником поз.116-С предусмотрена возможность впрыска аммиака, чтобы понизить температуру замерзания воды, содержащейся в потоке, и, следовательно, предотвратить ее замерзание.

Синтез-газ выходит из сепаратора поз.123-F через брызгоотделитель и поступает в третью ступень компрессора синтез-газа, где он сжимается до давления приблизительно 220 кгс/см<sup>2</sup> и нагревается до температуры 117 °С. Тепло, выделившееся при сжатии газа, удаляется охлаждением потока в холодильнике поз.178-С до температуры приблизительно 49 °С. Вода насыщения удаляется в сепараторе поз.124-F.

Очищенный от водяных капель газ направляется в четвертую ступень компрессора синтез-газа и с температурой примерно 127 °С и давлением 336,2 кгс/см<sup>2</sup> выходит из ступени. Далее газ проходит

через холодильник поз.124-С, где он охлаждается до температуры примерно 39 °С перед соединением с потоком циркуляционного газа, выходящим из пятой (циркуляционной) ступени компрессора.

Пятая ступень компрессора синтез-газа принимает циркуляционный газ из первичного аммиачного сепаратора поз.126-Ф, содержащий приблизительно 6,5 % моль  $\text{NH}_3$  (в пересчете на сухой газ) при температуре примерно 21 °С и давлении 313,6 кгс/см<sup>2</sup> и сжимает этот газ до давления 334 кгс/см<sup>2</sup>, при этом тепло, выделяющееся при сжатии газа, повышает его температуру до 29 °С. Следует учесть, что мы дали описание работы компрессора применительно к рабочим условиям колонны синтеза аммиака проекта Kellogg и АМ-76 проекта ГИАП. В соответствующем разделе будут приведены рабочие условия реконструированных колонн синтеза - колонна синтеза проекта Kellogg, реконструированная в двухполочную по проекту фирмы «Haldor Topsoe», колонна синтеза АМ-76 - в трехполочную колонну по проекту Ammonia Casale.

Предполагается, что рецикловый газ будет поступать в количестве приблизительно 521 тыс.нм<sup>3</sup>/ч. После сжатия в циркуляционной ступени и соединения с газовым потоком из четвертой ступени компрессора, предполагается, что общий объем потока будет составлять приблизительно 680872 нм<sup>3</sup>/ч с содержанием аммиака около 4,93 % моль (в пересчете на сухой газ).

Объединенный газовый поток проходит через аммиачный холодильник поз.117-С, где он охлаждается до температуры приблизительно минус 4 °С, и проходит во вторичный аммиачный сепаратор поз.106-Ф, где выделяется аммиак из газового потока, в результате чего содержание аммиака в потоке понижается с 4,93 % моль до 2,83 % моль (в пересчете на сухой газ) (рис.1.8).

Реакция синтеза аммиака является обратимой, поэтому полного превращения азота и водорода в аммиак за время их однократного прохождения через колонну синтеза не происходит. Условия равновесия процесса и кинетики его протекания на промышленных железных катализаторах обуславливают возможность превращения в аммиак лишь 20÷40 % исходной газовой смеси. Для более полного превращения реакционных газов в аммиак необходима их многократная циркуляция через колонну синтеза. Все современные схемы синтеза аммиака являются циркуляционными. Циркуляционный контур наряду с циркуляционной ступенью и колонной синтеза включает систему выделения аммиака из циркуляционного газа.

Расход энергии на циркуляцию зависит от давления, объема циркулирующего газа и потери давления при прохождении газа через аппараты, арматуру и трубопроводы цикла. Обычно перепад давления в цикле синтеза аммиака среднего давления составляет примерно 0,1 части от общего давления в системе, т.е. 2-3 МПа и зависит в основном от численности и конструктивных особенностей аппаратов. Наибольший вклад в величину перепада давления по системе обычно вносит колонна синтеза аммиака, гидравлическое сопротивление которой зависит от конструкции насадки, размера и формы зерен катализатора. С целью уменьшения гидравлического сопротивления системы и повышения эффективности процесса, в последнее время широко внедряют радиальные колонны синтеза аммиака, гидравлическое сопротивление которых в несколько раз меньше, чем колонн с полочной насадкой.

Газовый поток, выходящий из сепаратора поз.106-F, подогревается до температуры 31 °С в теплообменнике поз.179-С и до 141 °С в теплообменнике поз.121-С посредством теплообмена с газом, выходящим из колонны синтеза, и направляется в колонну синтеза поз.105-D. Газ поднимается по колонне вверх и поступает в теплообменник поз.122-С, где он снова подогревается до температуры 399 °С посредством теплообмена с горячими газами, поступающими из нижнего катализаторного слоя (рис.1.8).

Температура катализаторных слоев регулируется подачей циркуляционного газа, как охладителя, на вход каждого слоя. Это производится так называемыми холодными байпасами.

Как известно, для получения аммиака необходима газовая смесь, состоящая из азота и водорода, находящихся в стехиометрическом соотношении 1:3. При этом для получения 1т аммиака требуется 2635 м<sup>3</sup> свежего газа. Практически расходный коэффициент по свежему газу в зависимости от технологической схемы синтеза и эксплуатационных показателей процесса составляет обычно 2700÷2850 м<sup>3</sup>/т (в пересчете на объемы газов, приведенные к нормальным условиям). Место ввода свежего газа в цикл синтеза аммиака в значительной степени определяется химическим составом газа [1].

Свежий газ производств, основанных на конверсии природного газа, содержит 0,4÷1,1 % метана, 0,3÷0,5 % аргона, концентрации криптона и ксенона составляют 0,3÷2 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, а гелия 50÷200 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Аргон и его спутники попадают в свежий газ из воздуха, где содержится 0,93 % Ar и по 0,002 % He, Ne, Kr, Xe. Гелий попадает в основном из природного газа, где его 0,02÷0,04 %. Примеси серосо-

держащих соединений могут попасть в азотоводородную смесь из масла при плохой работе масляных уплотнений компрессора синтез-газа. Инертные газы не участвуют в процессе и не являются ядами, но, накапливаясь в цикле, снижают парциальное давление основных компонентов, тем самым уменьшая производительность колонны синтеза аммиака.

Расход свежего газа - один из показателей экономической эффективности процесса. Изменение объемной скорости циркуляционного газа, содержание аммиака на входе в колонну, температура первичной конденсации аммиака практически не влияют на расход свежего газа. Увеличение содержания инертных примесей в свежем газе с 0 до 1,45 %, или с 0 до 15 % в циркуляционном газе, приводит, соответственно, к повышению или уменьшению расхода свежего газа на 10 %.

Таким образом, накопление инертных газов в цикле синтеза нежелательно - падает эффективность процесса синтеза.

Примерно 30÷40 % инертных газов выводится из цикла вследствие их растворения в жидком аммиаке, однако большая часть остается в циркулирующем газе. Для повышения экономичности цикла синтеза аммиака необходимо применение эффективных способов выделения инертных газов. Наиболее простым и распространенным способом их выделения из цикла синтеза является отдувка части циркуляционного газа. Это так называемые газы постоянной продувки, или продувочные газы. Отдувку газа обычно проводят после первичной конденсации аммиака, до ввода в цикл свежего газа.

Часть циркуляционного газа после сепаратора поз.126-F постоянно отбирается в виде продувочных газов с целью поддержания концентрации инерттов на входе в колонну синтеза на уровне 13,6 %. Продувочные газы проходят через аммиачный холодильник поз.125-С, где охлаждаются до температуры минус 23°C и поступают в сепаратор продувочных газов поз.108-F. Пройдя через брызгоотделитель продувочные газы из поз.108-F поступают на сжигание в топливную систему. Однако это неэкономичное использование продувочных газов. Целесообразно продувочные газы направлять на мембранные или криогенные установки для выделения водорода с последующим использованием его в цикле синтеза. Сбросные газы после этих установок и дополнительного выделения аммиака направляются на сжигание.

Жидкий аммиак, выделившийся в сепараторах поз.106-F, 126-F, 108-F поступает в сборник жидкого аммиака поз.107-F. В сбор-

нике поз.107-F регулятором давления поддерживается давление порядка 15,8 кгс/см<sup>2</sup>, причем с танковыми газами удаляются инертные газы, растворенные в аммиаке, пришедшем из поз.106-F и поз. 126-F.

Танковые газы из сборника поз.107-F проходят через аммиачный холодильник танковых газов поз.126-С, где охлаждаются до (-23 °С) и жидкий аммиак сливается в расширитель поз.112-F, а остальная часть танковых газов объединяется с продувочными газами.

Из сборника жидкого аммиака поз.107-F аммиак направляется на стадию захлаживания аммиака и в дальнейшем на выдачу в изотермическое хранилище.

Ядром всей системы захлаживания является аммиачный компрессор поз.105-J, представляющий собой 3 ступенчатую машину с приводом от паровой турбины. В ступени компрессора поступает газообразный аммиак из трех расширительных сосудов, работающих на трех разных уровнях давления.

Из сборника жидкого аммиака поз.107-F жидкий аммиак поступает в расширительный сосуд поз.110-F, где поддерживается давление 6 кгс/см<sup>2</sup> и температура 13 °С. Дальше из поз.110-F аммиак поступает в расширительный сосуд поз.111-F, где поддерживается давление 1,7 кгс/см<sup>2</sup> и температура (-12 °С). Аммиак из поз.111-F используется также в виде хладагента для конденсации аммиака из продувочных газов первичного аммиачного сепаратора поз.126-F, которые охлаждаются в холодильнике поз.125-С, и аммиак сепарируется в сепараторе поз.108-F.

Другая часть жидкого аммиака из расширителя поз.110-F, проходя через поз.129-С, доводится до 3,5 кгс/см<sup>2</sup> и температуры 1°С и применяется для охлаждения синтез-газа на выходе из промежуточной ступени компрессора синтез-газа поз.103-J до 8 °С до поступления потока газа в поз.123-F. Жидкий аммиак доводится до температуры 1°С только для предотвращения обледенения на стороне технологического потока холодильника поз.129-С.

Жидкий аммиак из расширителя поз.110-F поступает в расширитель поз.111-F, где поддерживается давление 1,7 кгс/см<sup>2</sup>, температура (-12 °С). Из поз.111-F часть аммиака используется для охлаждения циркуляционного газа в аммиачном холодильнике поз.117-С, обеспечивая, таким образом, необходимую температуру вторичной конденсации. Аммиак движется за счет термосифонной циркуляции.

Жидкий аммиак из расширителя поз.111-F поступает в расширитель поз.112-F, где поддерживается температура (-33 °C) и давление 0,01 кгс/см<sup>2</sup>. Часть аммиака из поз.112-F отбирается на аммиачные холодильники продувочных и танковых газов поз.125-С и 126-С. Из расширительного сосуда насосами поз.118-J/А производственный аммиак при температуре (-33 °C) выдается в изотермическое хранилище.

Пары, образовавшиеся в различных холодильниках, выводятся из расширительных сосудов и подаются на соответствующую ступень аммиачного компрессора поз.105-J.

На 1 и 2 ступенях компрессора поз.105-J происходит компрессия паров из поз.112-F и 111-F. На выходе из второй ступени газообразный аммиак с давлением 6,3 кгс/см<sup>2</sup> и температурой 92 °C поступает в холодильник поз.128-С, где он охлаждается до 38 °C, соединяется с газообразным аммиаком, выходящим из расширителя поз.110-F, и подается в третью ступень компрессора.

На выходе из третьей ступени аммиачного компрессора поз.105-J газообразный аммиак при давлении 24 кгс/см<sup>2</sup> и температуре 191 °C поступает в воздушный конденсатор аммиака поз.127-С, где происходит охлаждение аммиака до 54 °C, после чего поток поступает в ресивер аммиака поз.109-F.

Жидкий аммиак из поз.109-F поступает в поз.107-F и далее по циклу производственного аммиака. При необходимости часть жидкого аммиака из поз.109-F отбирается на впрыск в производственный аммиак для выдачи продукта потребителю с температурой 15 °C.

Танковые газы из ресивера поз.109-F охлаждаются в аммиачном холодильнике поз.181-С при температуре (- 4 °C).

#### *Б. АМ-76 проект ГИАП (г.Москва)*

Компримирование синтез-газа после стадии метанирования на агрегате АМ-76 происходит по той же схеме, что и на агрегате фирмы «Kellogg». Различие только в номерах позиций компрессоров - в АМ-76 компрессор синтез-газа имеет позицию 401. Компрессор изготовлен Казанским компрессорным заводом по лицензии фирмы «Дрессер-Кларк».

Свежая азотоводородная смесь после сжатия в 4 ступени компрессора синтез-газа поз.401 с давлением 31,4 МПа, охлаждаясь в конечном воздушном холодильнике поз.429-4, направляется в нижнюю часть колонны конденсации поз.605, где, барботируя через слой жидкого аммиака, промывается от следов влаги, углекислоты и масла,

смешивается с циркуляционным газом (рис.1.10).

Применение колонны конденсации является хорошей защитой катализатора от возможного отравления парами воды и серой, содержащейся в масле компрессора синтез-газа. В промышленной практике наблюдаются случаи попадания масла на катализатор в результате плохой работы масляных уплотнений компрессора синтез-газа и в пусковой период компрессора - в результате небрежного отношения к его эксплуатации.

Циркуляционный газ, пройдя по межтрубному пространству встроенного теплообменника конденсационной колонны, охлаждается в трубной части испарителя жидкого аммиака поз.606, возвращается в колонну конденсации поз.605 и смешивается со свежим газом в сепарирующей части колонны. Далее циркуляционный газ направляется в межтрубное пространство выносного теплообменника поз.602, где нагревается до температуры 195 °С теплом встречного газа, идущего по трубкам и далее поступает в колонну синтеза поз.601. Ход газа в колонне синтеза АМ-76 аналогичный ходу газа в колонне синтеза Kellogg. Управление колонной построено также на том же принципе. Реконструкция выполнена по проекту фирмы «Ammonia Casale».

Прореагировавшая газовая смесь поднимается по центральной трубе вверх, проходит трубную часть верхнего встроенного теплообменника, где отдает часть тепла циркуляционного газа центрального хода, проходящего по межтрубной части на первую полку. Охлажденная до 310÷340 °С газовая смесь с объемной долей аммиака 14,5 % выходит из реактора в подогреватель питательной воды котлов поз.603.

Реакционная смесь, выходящая из колонны синтеза, поступает в трубное пространство подогревателя питательной воды поз.603, где охлаждается до температуры не более 240 °С, проходит трубное пространство выносного теплообменника поз.602, где охлаждается до температуры 65÷75 °С газом, идущим по межтрубному пространству и поступает в воздушный холодильник-конденсатор поз.604, где из газа конденсируется часть аммиака.

Сконденсировавшийся аммиак отделяется в сепараторе поз.621, а газовая смесь с объемной долей аммиака около 11÷12 %, направляется на всас циркуляционного колеса компрессора синтез-газа поз.401, где дожимается до 31,3 МПа, компенсируя потери давления в системе.



Из циркуляционного колеса газовая смесь поступает на вторичную конденсационную систему, состоящую из колонны конденсации и испарителя жидкого аммиака.

Конденсационная колонна предназначена для рекуперации холода, приносимого циркуляционным газом из межтрубного испарителя, и сепарации аммиака, сконденсировавшегося в сепараторах вторичной конденсации.

Газ поступает сверху в конденсационную колонну поз.605, проходит межтрубное пространство теплообменника, охлаждаясь газом, идущим по трубной части, до температуры  $18 \div 25$  °С и поступает в испаритель жидкого аммиака поз.606, где проходит по U-образным трубкам высокого давления, охлаждается до температуры  $(-6) \div (+3)$  °С за счет аммиака, кипящего в межтрубном пространстве испарителя при температуре  $(-12$  °С).

Газообразный аммиак из межтрубного пространства испарителя поз.606 направляется на две абсорбционно-холодильные установки с температурой испарения  $(-12$  °С) (АХУ-А и АХУ-Г), где сжигается и подается обратно в испаритель поз.606.

Из трубного пространства испарителя смесь охлажденного циркуляционного газа и сконденсировавшегося аммиака поступает в сепарационную часть колонны конденсации поз.605, где происходит отделение жидкого аммиака от газа. В сепарационной части колонны конденсации циркуляционный газ смешивается со свежим газом, смесь проходит корзину с кольцами Рашига, где дополнительно сепарируется от капель жидкого аммиака, и циркуляция газа в системе повторяется.

Для наиболее эффективного использования циркулирующей азотоводородной смеси необходимо возможно полнее выделять из нее аммиак перед тем, как вновь направлять в колонну синтеза. Для удаления аммиака в промышленности обычно используют два метода: вымывание аммиака из газа водой и конденсация аммиака, содержащегося в газе, путем его охлаждения.

Все современные схемы получения синтетического аммиака предусматривают выделение аммиака из цикла методом конденсации. Концентрация аммиака в газе, выходящим из колонны синтеза, составляет обычно  $10 \div 25$  %. Степень конденсации аммиака из газовой смеси зависит от общего давления газовой смеси, концентрации в ней аммиака, давления паров аммиака при температуре конденсации. Доля аммиака в газе после конденсации обратно пропорциональна давлению, под которым находился газ, и тем меньше, чем ниже



температура конденсации. Поэтому, чем больше давление, при котором протекает процесс синтеза аммиака, тем (при прочих равных условиях) легче выделить аммиак из газа после колонны синтеза.

Отношение количества аммиака, выделенного в системе первичной конденсации, к общему количеству продукционного аммиака растет прежде всего с уменьшением температуры охлаждающего воздуха (воды), а также с уменьшением объемной скорости газа, увеличением содержания аммиака и уменьшением содержания инертных газов в циркуляционном газе на входе в колонну синтеза.

Жидкий аммиак с температурой ( $-1^{\circ}\text{C}$ ), отделившийся в колонне конденсации поз.605, после дросселирования до давления 1,8-2 МПа направляется в сборник продукционного аммиака поз.610. В результате дросселирования жидкого аммиака с давления 30 МПа до 1,8-2 МПа происходит выделение танковых газов: водорода, азота, метана, аргона и также аммиака (рис.1.12).

Конденсация аммиака из танковых газов происходит в трубном пространстве испарителя поз.613 за счет холода испаряющегося аммиака при температуре ( $-34^{\circ}\text{C}$ ). Из испарителя поз.613 танковые газы и сконденсировавшийся аммиак поступают в сепаратор поз.614, где жидкий аммиак отделяется и подается в сборник продукционного аммиака поз.610. Холод для испарителя поз.613 создается АХУ-Б (рис.1.11).

Для регулирования концентрации инерттов в системе и поддержания ее на определенном уровне предусматривается постоянная продувка газа после первичной конденсации аммиака на выходе циркуляционного газа из сепаратора поз.621.

Объем газа, который необходимо удалять из цикла для сохранения постоянного содержания инертных газов в циркуляционном газе, определяют по материальному балансу: количество инертных газов, вводимых в цикл со свежим газом, должно равняться количеству инертных газов, выводимых из цикла продукционным жидким аммиаком и продувочными газами. В указанном способе при удалении инертных газов теряется значительное количество азото-водородной смеси. Если снизить содержание инертных газов в цикле до 4÷6 % об., то интенсивность процесса синтеза будет повышаться, но резко возрастут потери азота и водорода. При высоком содержании инертных газов в цикле расходный коэффициент по свежему газу сокращается, но падает производительность системы.

Оптимальное содержание инертных примесей в газе на входе в колонну синтеза, при заданном их содержании в свежем газе,

сокращается пропорционально увеличению объема продувочных газов, что естественно приводит к повышению расхода свежего газа - важнейшего параметра, определяющего стоимость аммиака. При увеличении содержания инертных газов в цикле синтеза аммиака расход свежего газа сокращается, однако при этом снижается эффективное давление свежей азотоводородной смеси, а, следовательно, интенсивность процесса синтеза и конденсации аммиака. Низкое содержание инертных газов в цикле позволяет сократить капитальные вложения, но повышает расход свежего газа.

Оптимальное содержание инертных газов в системе синтеза аммиака зависит от способа использования продувочных газов.

Внедрение эффективных методов переработки и использования продувочных газов цикла синтеза аммиака значительно повышает экономичность производства аммиака. Количество продувочного газа может меняться на протяжении пробега катализатора колонны синтеза, увеличиваясь к концу пробега.

В начале работы, когда катализатор обладает высокой активностью, требуемая производительность колонны синтеза достигается при меньшем эффективном давлении, т.е. при более высоком содержании инертных примесей. В конце пробега колонны синтеза требуется снижение содержания инертных примесей.

Продувочные газы под давлением 30 МПа и температурой  $21 \div 43$  °С направляются на вымораживание аммиака, для чего поступают в межтрубное пространство теплообменника колонны конденсации продувочных газов поз.611, охлаждаясь за счет теплообмена с газом, идущим из испарителя поз.612. Затем продувочные газы проходят по трубкам испарителя поз.612, в межтрубном пространстве которого кипит аммиак с температурой (-34°С). Из испарителя продувочные газы возвращаются в сепарационную часть колонны конденсации, где происходит отделение сконденсировавшегося аммиака от газа, до концентрации аммиака в продувочном газе не более 3 %. Продувочные газы поднимаются по трубкам теплообменника, нагреваются до температуры не более 32 °С, вновь поступающими продувочными газами, и направляются на использование в установке по выделению водорода из продувочных газов «Medal» (рис.7.1).

Жидкий аммиак из сборника поз.610 направляется через переохладитель поз.918А в абсорбционно-холодильную установку для захлаживания до температуры (-34 °С) и выделения растворенных инертных газов из продукционного аммиака в расширительных сосудах.

Продукционный аммиак с температурой ( $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и давлением 2,0 МПа из переохладителя поз.918А поступает в сепаратор-расширитель поз.917А, где происходит выделение инертных из аммиака.

После сепаратора-расширителя поз.917А продукционный аммиак направляется в переохладитель поз.918Б (рис.1.11), где охлаждается продукционным аммиаком, подаваемым из изотермического хранилища. Продукционный аммиак после переохладителя поз.918Б с температурой ( $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) направляется в сепаратор-расширитель поз.917Б, где происходит охлаждение продукционного аммиака до температуры ( $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) за счет снижения давления до 1,11 кПа. В сепараторе-расширителе поз.917Б происходит окончательное отделение инертных из продукционного аммиака. Продукционный аммиак из сепаратора-расширителя поз.917Б насосами поз.923А/Б выдвигается в изотермическое хранилище.

Газообразный аммиак, инертные из расширителей поз.917А/Б направляются в аммиачно-холодильные установки А и Б, где происходит абсорбция аммиака и выделение инертных.

### **Использование продувочных и танковых газов.**

Одним из наиболее эффективных путей совершенствования технологии синтеза аммиака является утилизация продувочных и танковых газов.

При изыскании путей оптимальной утилизации газов необходимо стремиться к комплексному использованию компонентов газовых смесей с учетом их энергетических показателей. Особенно важно полное извлечение из продувочных и танковых газов аммиака как основного продукта.

В современных установках для регенерации водорода из продувочных газов ведущие фирмы используют два промышленных процесса: криогенный и селективное прохождение различных газов через мембраны. Регенерация водорода из продувочных газов сокращает энергозатраты на процесс за счет снижения расхода природного газа, используемого в качестве топлива, и уменьшения расхода технологического газа на 2,0-2,5 %. При этом производительность агрегата сохраняется на прежнем уровне. Возможно, также повышение производительности примерно на 5 % при сохранении расхода природного газа.

## Мембранная установка выделения водорода в производстве аммиака.

Процессы извлечения водорода из продувочных газов - адсорбционный, абсорбционный и криогенный - имеют ряд существенных недостатков (прежде всего большие капитальные и эксплуатационные затраты) и, кроме процесса низкотемпературной ректификации, не нашли широкого промышленного применения. Совершенно новые перспективы в этой области открылись с разработкой мембранных методов разделения газов [5].

**Мембраны.** Первые инженерные разработки по извлечению водорода с помощью металлических мембран на основе сплавов палладия начаты 20 лет назад. Процесс выделения водорода предлагали проводить при температурах от 673 до 900 К в одну или две ступени. Степень регенерации водорода достигает 90 % (одноступенчатое разделение при давлении исходного газа 15 МПа и давлении пермеата 0,2-0,3 МПа) и 98,5 % при двухстадийном процессе (давление в напорном канале до 45 МПа, давление пермеата I ступени - 3-7 МПа, II ступени - атмосферное). Одно из достоинств металлических мембран - возможность получения водорода, практически не содержащего примесей. Так, применение мембран на основе сплава палладия с серебром в установках каскадного типа английской фирмы «Джонсон Маттей Металс» позволило получить пермеат, содержащий 99,99995 % об.  $H_2$  [5]. Отметим, что для этого необходимо, чтобы концентрация водорода в исходной смеси была не менее 99 % об.  $H_2$ . Процесс проводится при температуре 550-650 К под давлением ~2,1 МПа. Производительность установки от 14 до 56 м<sup>3</sup>/ч высококонцентрированного водорода. Однако в промышленности металлические мембраны на основе палладия и его сплавов используются редко, в основном из-за дефицитности и высокой стоимости мембран, необратимого «отравления» палладия, необходимости поддержания высоких температур.

В связи с этим внимание исследователей привлекли мембраны из гораздо более дешевых, недефицитных и «не отравляемых» полимерных материалов, обладающих к тому же высокими разделительными способностями по водороду [5].

К тому же в отличие от металлических, полимерные мембраны можно получить в виде волокон, обладающих очень большой удельной поверхностью. Лучшим комплексом свойств - удельной производительностью (проницаемостью) и высокой селективностью

к целевому продукту (водороду) - обладают мембраны на основе ацетата целлюлозы, как асимметричные, так и в виде полых волокон; полые композиционные волокна фирмы «Монсанто» на основе полисульфона, ацетата целлюлозы или поликарбонатов с активным слоем из полиорганосилоксана; полые волокна из поли-4-метилпентана-1, а также кремнийорганические мембраны, созданные в СНГ (совместно с фирмой «Рон-Пуленк») из поливинилтриметилсилана (ПВТМС), разработанного в Институте нефтехимического синтеза РАН. Перспективными материалами являются высокопроницаемый поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид, а также полиамид, обладающий высокой селективностью к водороду [6].

**Установки.** Продувочные газы таких циклических процессов, как синтез аммиака и переработка нефти, содержат жидкости в дисперсном состоянии, поэтому обычно в промышленных установках выделения водорода обязательно предусматривается стадия подготовки газа перед подачей в мембранные установки. Температуру процесса поддерживают такой, чтобы, с одной стороны, не допустить конденсацию паров воды на поверхности мембран, а с другой - увеличить скорость массопереноса водорода через мембрану. По мере обеднения исходной смеси водородом увеличивается парциальное давление углеводородов в газе, создаются условия для конденсации части углеводородов на поверхности мембран и, как следствие, увеличивается общее сопротивление процессу переноса. Во избежание этого процесс необходимо проводить при температуре на  $10\div 11^\circ\text{C}$  выше точки росы обедненного водородом газового потока. Однако, на самом деле, выгодно поддерживать более высокую температуру, так как это увеличивает производительность установки (повышением коэффициента скорости массопереноса через мембрану).

Предел повышения рабочей температуры определяется неизбежным ухудшением механических свойств, а также заметным снижением селективности мембран. С ростом температуры ускоряется также и малоизученный процесс старения мембран. Поэтому выбор оптимальной температуры процесса - залог эффективной работы мембранной установки.

Продувочные газы циклических процессов обычно находятся под высоким давлением (до  $5,0\div 10,0$  МПа), поэтому разность давлений - движущая сила массопереноса через мембрану - может быть большой. Гидравлическое сопротивление мембранной аппаратуры в этом случае существенной роли не играет и выбор конструкции определяют другие параметры, в основном плотность упаковки мем-

бран. Поэтому наибольшее распространение в установках извлечения водорода нашли модули на полых волокнах, например мембранный модуль «Пермасеп».

ГИАП совместно с НПО «Химволокно» разработал и испытал аппарат на полых волокнах из фторопласта-42 (сополимер тетрафторэтилена с гексафторэтиленом). Размеры волокон 60х9,0 мкм. Рабочий объем аппарата 0,2435 м<sup>3</sup>, рабочая поверхность мембран 4200 м<sup>2</sup>, т.е. плотность упаковки 17000 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>. Установки с одним мембранным модулем способны концентрировать водород из его смеси с азотом (2300 м<sup>3</sup>/ч), степень выделения H<sub>2</sub> при перепаде давлений на мембране 2,74 МПа составляла 75,8 % [5].

Наибольшее промышленное применение для выделения водорода получили установки фирмы «Монсанто», разработанные и внедренные в 70-80 годах на основе мембранного модуля с полыми волокнами «Призм». Мембрана, применяемая в этих модулях, представляет собой асимметричное полое волокно на основе полисульфона, на внешнюю поверхность которого нанесен тонкий диффузионный слой из полиорганосилоксана, обладающего высокой газопроницаемостью, но сравнительно низкой селективностью. Модуль может работать при 0÷55 °С и разностью давлений между напорным и дренажным каналами 1,0÷11,4 МПа. Предельно допустимая разность давлений в аппарате 1-14,8 МПа [МРГ].

Интересно, что концентрация аргона в сбросном потоке достигает значительных величин - больше 13 % об. и, следовательно, возможно параллельное получение в блоке глубокого охлаждения товарного продукт - дефицитного аргона.

Следует отметить, что мембранная установка по извлечению водорода из продувочных газов синтеза аммиака становится неотъемлемой частью современного энерготехнологического агрегата большой единичной мощности и дает существенную прибыль.

### **Мембранная установка выделения водорода «Medal».**

Установка предназначена для выделения водорода из продувочного газа синтеза аммиака.

Установка рассчитана на следующие рабочие условия:

Объемная доля компонентов газа на входе, %:

H <sub>2</sub>	-	61,5
N <sub>2</sub>	-	20,5
CH <sub>4</sub>	-	11,0

Ar	- 4,0
NH <sub>3</sub>	- 3,0
Температура газа	- от минус 15 до + 92 °С.
Абсолютное давление	- 22 МПа.
Расход газа	- 10250 нм <sup>3</sup> /ч при t = 0 °С и абсолютном давлении 101,3 кПа.

Здесь будет приведено описание установки «Medal» французской фирмы «Эр Ликид». Фирмой гарантируется выделение 82 % водорода с чистотой 92 % при абсолютном давлении 2,8 МПа.

Установка рассчитана на давление 12,9 МПа, рабочее давление 11,0 МПа, максимально допустимое давление 11,6 МПа (рис.7.1).

#### Описание технологического процесса.

Некоторые полимеры, как пленочные материалы, так и волокна, более или менее проницаемы для газов и паров. Такие материалы применяют для разделения газовых смесей в качестве разделительных мембран. Обычно фирмы не дают состава, из которого изготавливают мембраны, это составляет их НОУ-ХАУ.

Водород проникает через мембрану благодаря перепаду парциального давления между сторонами мембраны. Это известно как движущая сила процесса.

Массообмен осуществляется в три фазы. Молекулы газа:

- растворяются в мембране со стороны высокого давления;
- расплываются по структуре полимера на другой стороне мембраны;
- испаряются на стороне низкого давления.

Растворимость и скорость передвижения газа в полимере зависит как от химического характера и молекулярной структуры газа, так и от структуры полимера.

Эти параметры ведут к определению проницаемости:

$$K = D \cdot S, \quad (7.45)$$

где

- $K$  - проницаемость,
- $D$  - коэффициент диффузии,
- $S$  - растворимость.

Самой медленной из трех указанных выше стадий является перемещение газа в полимере. Поток определяется по общему закону диффузии:

$$F = D \cdot dC / dX, \quad (7.46)$$

где

$C$  - концентрация в полимере,

$X$  - направление перемещения.

Если  $e$  - толщина мембраны, то

$$Q = D \cdot A (C_2 - C_1) / e, \quad (7.47)$$

где

$Q$  - расход газа,

$A$  - площадь мембраны,

$C_2$  - концентрация компонента газа со стороны высокого давления,

$C_1$  - концентрация компонента газа со стороны низкого давления.

Концентрация на каждой границе прямо связана с парциальным давлением:

$$C_1 = S \cdot P_1, \quad (7.48)$$

$$C_2 = S \cdot P_2. \quad (7.49)$$

Таким образом

$$Q = D \cdot S \cdot A (P_2 - P_1) / e, \quad (7.50)$$

$$Q = K \cdot A (P_2 - P_1) / e. \quad (7.51)$$

Эта связь основополагающая и показывает, что основными параметрами для расхода являются:

- разница парциального давления ( $P_2 - P_1$ ), которая также называется движущей силой;
- проницаемость, которая зависит от характера газа и полимера.

Проницаемость зависит также от температуры: повышается с повышением температуры и понижается с ее понижением. Газы с высокой проникающей способностью называются быстрыми газами, а с низкой проникающей способностью - медленными газами.

Быстрые газы текут, в основном, к растворенному веществу, а медленные газы остаются, главным образом, в остатке. Все газы можно сравнить с одним эталонным газом, которым является водород. Соотношение  $K_{\text{водорода}} / K_{\text{газа}}$  называется избирательностью. Чем она выше, тем медленнее газ.



### Описание технологической схемы.

Продувочные газы поступают на установку по линии 2"-FG001 (рис.7.1), проходят клапан FV-102 регулятора расхода и по линии 3"-FG001 поступают в фильтр-отделитель F-01/B-01, где отделяется, уносимый с продувочными газами, аммиак.

В отделителе жидкости B-01 контролируется уровень и жидкость выводится из него по мере накопления.

Из фильтра-отделителя F-01/B-01 газ по линии 3"-FG002 поступает в трубное пространство парового подогревателя E-01, где нагревается паром до температуры 85 °С.

Из подогревателя продувочные газы поступают на мембранные разделители M-01/M-02. В мембранных разделителях газ проходит внутри мембран, через которые водород проникает на периферию, откуда выводится из низа разделителей по линии 3"-HG001 и 3"-HG002. Остаточный газ выходит сверху разделителей и по линии 3"-RG001 выводится из установки.

В дальнейшем газ, обогащенный водородом, используется в цикле синтеза, а сбросной газ используется потребителем в зависимости от возможностей и потребности предприятия. Обычно сбросной газ отмывается от аммиака и поступает на сжигание в печь первичного риформинга.

Наиболее целесообразно комплексно утилизировать продувочные и танковые газы, поскольку в них наряду с водородом находятся очень ценные компоненты: аргон и гелий. Известно большое число различных технологических схем разделения продувочных газов; почти все они полностью или частично используют методы криогенной технологии.

Ниже мы приводим схему разделения продувочных газов, реализованную на Северодонецком ПО «Азот». Внедрение схемы (рис.7.2) криогенного разделения продувочных газов цикла синтеза аммиака предусматривает получение азотоводородной смеси и аргона.

Исходный продувочный газ, сжатый до 4 МПа, предварительно очищенный от аммиака и осушенный адсорбционным способом, поступает в теплообменники 1-6, где охлаждается до температуры (-138 °С) отходящими газами (смеси азота и аргона, метана и смеси водорода и азота). Частично сконденсировавшаяся смесь газов дросселируется до давления 1 МПа и поступает в очистительную колонну 7, где практически полностью освобождается от водорода и частично от азота. При этом помимо конденсатора, в межтрубном про-

странстве которого испаряется жидкий азот, поступающий со стороны холодильного цикла, в верхней части колонны 7 устроен дополнительный аргонный конденсатор, в котором испаряется часть жидкого аргона.

Смесь водорода и азота пропускают через теплообменник 4 и выводят из системы. Кубовая жидкость, состоящая в основном из  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{Ar}$ , из колонны 7 поступает в колонну 11, в кубе которой получается 95 % метан, а сверху выводится аргоно-азотная фракция, содержащая 60 %  $\text{Ar}$  и  $0,01 \div 0,001$  %  $\text{CH}_4$ . В последней колонне 14 происходит ректификация практически бинарной смеси  $\text{Ar}-\text{N}_2$ . Азот со следами водорода выводится сверху, а в кубе собирается жидкий аргон, концентрацией более 99,95 %. Часть аргона отбирают в жидком виде и сливают в цистерны, другую - испаряют в аргонном конденсаторе колонны 7, подогревают в теплообменнике 1 и подают в газгольдер. Из газгольдера аргон нагнетается в баллоны мембранным компрессором. Для образования флегмы в колоннах 7, 11 и 14 используют жидкий азот.

Преимуществом схемы является возможность использования производимого отечественным машиностроением оборудования, недостатком - значительные энергозатраты. Себестоимость получаемого на установке аргона несколько ниже, чем при получении его из воздуха, а себестоимость азотоводородной смеси - на уровне ее себестоимости в крупнотоннажных агрегатах.

Следующим способом в утилизации продувочных газов является отмывка из газов аммиака с целью получения минеральных удобрений. Такая работа проводилась на Горловском ОАО «Концерн Стирол». Вначале были проведены лабораторные исследования по очистке танковых и продувочных газов азотной кислотой.

В результате лабораторных исследований было установлено, что очистка танковых и продувочных газов агрегатов по производству аммиака азотной кислотой позволяет довести содержание аммиака в ТПГ до его отсутствия. Азотоводородная смесь (сбросные газы после мембранных установок) при сжигании не увеличивает содержание  $\text{NO}_x$  в дымовых газах печи первичного риформинга. Образующийся при этом раствор аммиачной селитры может быть использован для дальнейшей переработки в производстве аммиачной селитры.

На основании проведенных лабораторных исследований была спроектирована промышленная установка (рис.7.3).

Танковые и продувочные газы с давлением  $P_{\text{исб.}} = 17 \text{ кгс/см}^2$  и температурой  $35 \div 50 \text{ }^\circ\text{C}$  поступают в инжектор, захватывая с собой, выходящий из колонны и охлажденный в теплообменнике раствор аммиачной селитры.

Оба потока смешиваются и направляются в верхнюю часть колонны под давлением  $P_{\text{исб.}} = 7,1 \text{ кгс/см}^2$ . Сюда же подается азотная кислота. Процесс нейтрализации азотной кислоты аммиаком осуществляется прямотоком в затопленном состоянии на ситчатых тарелках.

Азотная кислота из цеха азотной кислоты концентрацией  $45 \div 49 \text{ \%}$  вес. поступает в сборник, откуда насосом подается в линию циркуляционного раствора. Количество подаваемой азотной кислоты регулируется по количеству танковых и продувочных газов с коррекцией по pH выходящего раствора.

Отработанные газы из реакционной поступают в промывную часть колонны, состоящую из 3 колпачковых тарелок, орошаемых конденсатом, после чего направляются на установку сжигания производства аммиака. На линии отработанных газов после колонны установлен подогреватель для предупреждения конденсации паров воды перед установкой сжигания.

Выдача производственного раствора осуществляется регулятором уровня из куба колонны в цех аммиачной селитры.

Следующей стадией по утилизации аммиака из танковых и продувочных газов может быть получение сульфата аммония. На Горловском ОАО «Концерн Стирол» разработаны два варианта такого использования аммиака из ТПГ цехов аммиака.

а) Технологическая схема процесса получения крупнокристаллического сульфата аммония из аммиакосодержащих продувочных и танковых газов в аппаратах типа «Кристалл» (рис.7.4).

Танковые и продувочные газы поступают в барботажный абсорбер 1, где контактируют с поглотительным раствором кислотностью  $3 \text{ \%}$  с образованием сульфата аммония в результате взаимодействия со свободной серной кислотой.

Очищенные от аммиака газы поступают в газохолодильник 3 для охлаждения и конденсации части водяных паров. Подачей кислоты и воды в абсорбер 1 на переливе из него поддерживают кислотность раствора около  $3 \text{ \%}$ , а солесодержание в пределах  $40 \text{ \%}$ . Температура отходящих газов и раствора в абсорбере 1 должны составлять примерно  $51 \text{ }^\circ\text{C}$  при условии относительной влажности отходя-

щих газов 95 % и отсутствии потерь тепла в окружающую среду.

Насосом 18, полученный в абсорбере 1, ненасыщенный раствор сульфата аммония подается на всасывающий участок внешнего циркуляционного контура кристаллизатора типа «Кристалл». Данный аппарат состоит из кристаллорастворителя 4 с псевдоожиженным слоем кристаллов и испарительной камеры 5, сообщающихся между собой внутри трубкой 6, а снаружи - циркуляционным трубопроводом с насосом 7 большой производительности. Насос 7 должен обеспечить поддержание слоя кристаллов во взвешенном состоянии (псевдоожижение), а также подвод к поверхности кристаллов заданного количества пересыщенного раствора, обусловленного, с одной стороны, производительностью аппарата по кристаллическому продукту, а с другой - величиной предельного пересыщения для растворов сульфата аммония. Последняя составляет (по практическим данным) около 0,003 кг/кг раствора. Однако, для подавления процесса зародышеобразования, циркулируемый насосом 7 раствор должен пересыщаться (за счет химической реакции и упарки в камере 5) на величину, существенно ниже предельной. Кроме того, при прохождении слоя кристаллов, циркулирующий раствор полностью не реализует пересыщение, следовательно, из каждого компонента циркулирующего раствора может выделиться в твердую фазу, обеспечив высокое качество продукта, не более 0,002 кг сульфата аммония.

В кристаллорастворителе 4 должен находиться взвешенный слой кристаллов заданного размера (~3 мм) и в заданном количестве (около 20 % об.).

На участке всаса насоса 7 также вводится 94 % серная кислота в требуемом количестве, вследствие чего раствор подкисляется до кислотности примерно 0,15 %. На участке выдачи насоса 7 трубопровод оборудован системой ввода газообразного аммиака.

Подогретый раствор поступает в испарительную камеру 5 и частично испаряется под вакуумом, обеспечивающим кипение раствора при 55 °С. В результате частичного испарения и снижения температуры раствора в камере 5 раствор становится пересыщенным и, поступая в кристаллорастворитель 4 при прохождении слоя кристаллов, отдает избыток растворенного вещества кристаллам, укрупняя их. Наиболее крупные кристаллы поступают в классификатор 9, откуда насосом 17 выводятся в центрифугу 14, далее в сушилку 16 и на склад. Процесс классификации и скорость выгрузки соли регулируются скоростью подачи раствора вниз классификатора 9 насосом 19 в зави-

симости от гидравлического сопротивления псевдооживленного слоя кристаллов в кристаллорастворителе 4. Маточный раствор вместе с промывной водой после центрифуги 14 поступает в сборник 15, туда же поступает раствор из переливного устройства 10 и может при необходимости подаваться вода для корректировки солесодержания раствора на выдаче насоса 19, которое не должно превышать равновесного при фактической его температуре.

### **Бициклическая схема производства аммиака.**

Стадии получения азотоводородной смеси (АВС) и синтеза аммиака являются основными в современных производствах аммиака. Потери энергии на стадии синтеза во многом зависят от содержащихся в АВС в значительных количествах (до 1,3 % об.) метана и аргона (инерттов). Выводятся инертты из цикла синтеза аммиака в основном с продувочными газами, объем которых составляет  $4\div 7\%$  от количества АВС, подаваемого в цикл.

Как известно, в промышленности для утилизации продувочных газов применяют следующие способы [6]: выделение аммиака и использование продувочных газов в качестве топливных; выделение аммиака и водородсодержащей фракции с использованием отходящего газа как топлива; разделение с получением аргона, водородной фракции и аммиака в виде водного раствора.

В водородной фракции содержатся инертты, которые при ее возврате на стадию синтеза аммиака опять попадают в цикл. Так, например, содержание аргона в возвращаемой водородной фракции при утилизации продувочных газов криогенным способом составляет 0,8 % об.; при использовании для утилизации мембранного метода фракция содержит до 5 % об. инерттов [7,8].

Бициклическая схема производства аммиака позволяет в широком диапазоне регулировать количество возвращаемых в цикл синтеза инерттов, благодаря дополнительному циклу, образованному путем присоединения части продувочных газов к углеводородному сырью до стадии конверсии углеводородов. Это позволяет конвертировать метан продувочных газов и использовать АВС продувочных газов для каталитического гидрирования соединений серы вместо АВС, направляемой после компрессии до давления 5,23 МПа. При достаточном для гидрирования объеме АВС продувочных газов отпадает необходимость в рецикле АВС на эту операцию. Содержание аргона в АВС при присоединении части продувочных га-

зов к углеводородному сырью повышается. В воздухе объемное соотношение аргон : азот  $\alpha = 0,012$ . Такое же значение  $\alpha$  в АВС, поступающей в цикл синтеза, когда продувочные газы, содержащие аргон, не присоединяются к углеводородному сырью. При повышении количества присоединяемых к углеводородному сырью газов значение  $\alpha$  увеличивается.

При применении бициклической схемы затраты изменяются следующим образом: уменьшаются затраты на проведение компрессии исходного природного газа, воздуха, эндотермической реакции конверсии углеводородов в трубчатой печи, шахтной паровоздушной конверсии, конверсии оксида углерода, очистки технологического газа от диоксида углерода, метанирования; возрастают затраты на компримирование АВС и циркуляцию газовой смеси.

При увеличении объема продувочных газов, присоединяемых к углеводородному сырью, значение эксергического к.п.д. агрегата повышается, но ниже  $\alpha = 0,073$  уменьшается вследствие резкого роста затрат на компрессию АВС и циркуляцию. Для реализации бициклической схемы в промышленности на многотоннажных агрегатах синтеза аммиака были проведены ее испытания. Максимальное количество продувочных газов, присоединяемых к углеводородному сырью, равнялось  $6000 \text{ м}^3/\text{ч}$  и лимитировалось перепадом давления на циркуляционной ступени компрессора синтез-газа (не допускался перепад более  $2,2 \text{ МПа}$ ). При  $100 \%$  нагрузке на агрегат и возврате  $6000 \text{ м}^3/\text{ч}$  продувочных газов перепад давления на циркуляционной ступени возрастал на  $0,225 \text{ МПа}$ , а в колонне синтеза - на  $2,17 \text{ МПа}$ . Других существенных изменений технологического режима не наблюдалось. Давление в контуре синтеза после колонны составляло  $27 \text{ МПа}$ , содержание инертных в продувочном газе поддерживалось на уровне  $17 \%$ . Подача АВС на гидрирование была полностью прекращена. Снижение расхода природного газа составляло  $10 \text{ м}^3$  на  $1$  тонну вырабатываемого аммиака, что соответствовало повышению эксергического к.п.д. на  $0,8 \%$ . При высоком содержании метана в АВС после метанирования применение бициклической схемы позволяло увеличить выработку аммиака за счет повышения объема продувочных газов. По результатам промышленных испытаний бициклическая схема может быть рекомендована к постоянному использованию [9].

Применение этой схемы позволяет с увеличением  $\alpha$  уменьшить количество продувочных газов, направляемых на утилизацию, увеличить концентрацию аргона в них, что дает возможность снизить зат-

раты на утилизацию продувочных газов. При этом отпадает необходимость в тонкой очистке возвращаемой в цикл водородной фракции от инертов.

### **Интенсификация цикла синтеза аммиака.**

Одним из основных направлений интенсификации работы агрегатов синтеза аммиака по-прежнему остается совершенствование конструкций реакторов. Строительство агрегатов мощностью 1360 т/сутки выдвигает в число первоочередных задачи снижения гидравлического сопротивления реакторов, увеличения степени использования их внутреннего объема, устранения усадки катализатора и его механического износа [10-13].

До настоящего времени рост мощностей агрегатов осуществлялся в основном за счет укрупнения оборудования. Возрастание объема загружаемого катализатора привело к увеличению диаметра и высоты аппаратов до  $2,0 \div 2,5$  и  $16,0 \div 21,0$  м, что превышает возможность промышленности в изготовлении, транспортировке и монтаже данного оборудования. Значительное увеличение толщины стенки аппаратов, изготавливаемых из специальных сортов сталей, обусловило повышение стоимости реакторов [12]. Поэтому дальнейший рост мощностей агрегатов возможен только за счет интенсификации самих процессов. Иными словами, разработка реакторов синтеза аммиака большой единичной мощности, являющаяся важной научной и хозяйственной задачей, немыслима без дальнейшего развития теории процессов и аппаратов, методики их расчета и оптимального конструирования.

Существует много факторов, определяющих эффективность гетерогенно-каталитического процесса синтеза аммиака, среди которых не последнюю роль играют выбор типа катализатора, заполняющего реактор, оптимальной формы и размера его зерен, а также конструкции катализаторной коробки реакционного аппарата [16,17].

Наибольшее распространение в производстве аммиака, как в Украине, так и за рубежом получили плавленые железооксидные промотированные катализаторы. Промышленностью СНГ и Украины выпускаются в основном катализаторы двух марок - СА-1 (среднетемпературный) и СА-2 (высокотемпературный). Выпускаются также катализаторы марок СА-2М, САМВ-5 [13,18,19]. За рубежом аналогами катализатора марки СА-1 являются катализаторы



С-73-1 (США) [20], ICI-35-4 (Англия) [21], КМ-II, КМ-VII (Дания) [22]. Аналогом катализатора типа СА-1В (восстановленного) считается катализатор датской фирмы «Торсое» КМIR, а для СА-2, С-73-2 (фирма ССИ, США). Катализаторы СНГ и западных фирм близки по своему химическому составу и свойствам. Рутениевым катализаторам, работающих при давлении 65÷95 бар, аналогов в Украине и СНГ на сегодняшний день нет.

Почти все известные марки катализаторов до настоящего времени выпускали в виде зерен неправильной формы (дробленные). В связи с ростом габаритов оборудования многотоннажных агрегатов возникла проблема повышения механической прочности железистых катализаторов. В процессе транспортировки, загрузки в реактор и эксплуатации они подвергаются истиранию, раздавливанию, раскалыванию при ударе и т.п. Образовавшаяся катализаторная пыль забивает коммуникации агрегата, вызывает эрозию арматуры, значительно повышает гидравлическое сопротивление и ухудшает качество продукционного аммиака [13, 21]. В целях ликвидации данного явления ряд зарубежных фирм выпускает катализаторы в обкатанном виде. Так, катализатор фирмы ССИ типа С-73-1 имеет ровную, без острых граней поверхность [20].

В ГИАП (г.Москва) проводились работы по получению сферического катализатора с заданным размером гранул методом окомкования магнетитовой шихты с промоторами или катализаторной пыли с последующим спеканием полученных окатышей [26, 27]. Такой катализатор имеет правильную шарообразную форму, обладает высокой механической прочностью и каталитической активностью. Снижение гидравлического сопротивления реактора на 35÷40 % при применении этого катализатора обеспечивает снижение энергозатрат в цикле синтеза на 10 % по сравнению с процессом, в котором используется дробленый катализатор. Аналогичные работы проводятся и на Западе фирмой «Ammonia Casale» (Италия). Запатентован и выпускается в промышленном масштабе сферический катализатор, активированный церием [28]. Этот катализатор активен при низких температурах (350÷400 °С), а шарообразная форма гранул обеспечивает минимальное сопротивление току газа, даже при размере зерен 1,5÷2,0 мм (в случае радиального потока).

Проблема выбора оптимальных размеров и формы зерен катализатора наряду с оптимизацией технологических параметров процесса синтеза аммиака является одной из важнейших при интенсификации действующих агрегатов.



Оптимальные размеры зерен катализатора, их форма и укладка в слое должны выбираться из условий минимума суммарных затрат на контактный аппарат, катализатор и преодоления его гидравлического сопротивления. Эти параметры зависят от скорости газа, глубины превращения, активности катализатора, а также от стоимости единицы объема аппарата, катализатора и энергии. В промышленности синтез аммиака осуществляется в переходной области при больших линейных скоростях газового потока и высоком давлении. При высоких давлениях энергетические затраты в производстве аммиака, как правило, превышают затраты на катализатор. Для такого неселективного процесса, как синтез аммиака, оптимальный размер зерен, соответствующий переходному режиму, должен быть таким, чтобы степень использования внутренней поверхности гранул составляла  $0,65 \div 0,70$  [29, 30]. В этом случае целесообразно применять слой катализатора с наиболее полной упаковкой, т.е. шарообразные частицы различного размера [17].

В работах [16, 17, 29, 30] подробно рассматривалось влияние различных форм зерен катализатора и способов его укладки на величину гидравлического сопротивления слоя, долю свободного объема и коэффициент использования внутренней поверхности гранул. Авторами этих работ показано, что в переходной и турбулентной областях течения газовых потоков целесообразно применять хорошо обтекаемые тела, обладающие наименьшим вихревым сопротивлением потоку; этому требованию соответствуют сферические гранулы катализатора.

Несмотря на указанные преимущества загрузки катализаторов со сферической или близкой с ним формой зерен, вопрос значительного снижения гидравлического сопротивления реакторов синтеза аммиака большой мощности остается открытым. Это особенно заметно при проведении процесса в области высоких объемных скоростей, когда можно получить значительный экономический эффект [12, 22]. При использовании зернистого катализатора всегда возникает необходимость обеспечения максимального соотношения между геометрическими размерами гранул и аппарата [21]. Внутридиффузионное торможение, характерное для процесса синтеза аммиака, приводит к тому, что не весь объем зерна катализатора участвует в реакции [31]. Степень использования внутренней поверхности катализатора зависит не только от условий проведения процесса (температуры и состава реакционной смеси), но и от размера его зерна  $R$ . На основании многочисленных экспериментальных данных установ-

лено, что по мере приближения концентрации аммиака в смеси к равновесной тормозящее действие его в процессе переноса вещества уменьшается. Наиболее сильно данный эффект проявляется в лобовой части слоя катализатора, загруженного в реактор [32, 33].

Для снижения влияния процессов переноса вещества внутри зерна катализатора необходимо уменьшить его размер, что неизбежно приведет к увеличению гидравлического сопротивления слоя в аппарате при условии аксиального течения газового потока в нем. При прочих равных условиях снижение размеров зерен загружаемого катализатора с  $10 \div 15$  до  $5 \div 7$  мм позволяет увеличить производительность реактора на 4 %, но одновременно приводит к повышению сопротивления слоя в нем более чем на 40 %. Для нахождения компромиссного решения ГИАП (г.Москва) был разработан вариант загрузки реакторов синтеза аммиака с использованием фракций  $7 \div 10$  и  $10 \div 15$  мм для четырехполочных реакторов. Этот вариант долгое время применялся на действующих агрегатах [36].

Использование дробленого катализатора крупной фракции не позволяет с полной уверенностью утверждать, что в процессе длительной эксплуатации не скажется относительно высокая плотность зерен данного контакта. К тому же использование крупных фракций не всегда выгодно с точки зрения макрокинетики процесса. В работах [37,38] показано, что при синтезе аммиака предпочтительнее использовать зерна крупностью менее 4 мм, поскольку при этом константа скорости процесса увеличивается в среднем на  $30 \div 40$  % или на  $10 \div 20$  % повышается производительность реактора [11]. Разработанный вариант загрузки четырехполочной колонны, основанный на использовании мелкозернистого гранулированного катализатора фракции  $5 \div 7$  мм, не нашел практического применения в связи с малым выходом данной фракции в катализаторном производстве [35].

Возможности интенсификации современных многотоннажных производств с реакторами аксиального типа на основе оптимизации формы и размера загружаемого зернистого катализатора весьма ограничены. Основанием для данного утверждения является следующее:

- 1) реакторы многотоннажных агрегатов по сравнению со среднетоннажными ( $150 \div 300$  т/сутки) имеют увеличенные по высоте - в  $1,5 \div 2,0$  раза зоны катализа; при этом перепад давления по реактору в конце кампании составляет  $1,5 \div 2,0$  МПа, что затрудняет работу циркуляционных ступеней существующих компрессоров [11].

- 2) значительно повышается расход энергии на циркуляцию синтез-газа в системе. Согласно проектным данным, для агрегата мощностью 1360 т/сутки перепад давления в реакторе составляет 1,5 МПа, а энергозатраты на циркуляцию равны 54 кВт ч/т  $\text{NH}_3$ ;
- 3) исключается возможность использования более производительного мелкозернистого катализатора фракции менее 4 мм;
- 4) ограничивается возможность повышения производительности за счет увеличения объемной скорости газа (при использовании катализаторной коробки аксиального типа), рост производительности в 2 раза, за счет повышения объемной скорости приведет к девятикратному увеличению расхода энергии [10, 11];
- 5) снижается давление синтез-газа и, соответственно, уменьшается степень превращения азотоводородной смеси в аммиак по длине реактора;
- 6) усложняется устройство внутренней части реактора, поскольку значительный перепад давления требует увеличения толщины стенок катализаторной коробки и применения более сложных узлов уплотнения. Это снижает степень использования внутреннего объема реактора и повышает его стоимость.

Перечисленные выше проблемы привели к созданию реакторов с радиальным (по отношению к центральной от аппарата) ходом газа через слой катализатора [11,12,42-44]. Последние в настоящее время получают все большее распространение. На Западе эксплуатируется более 100 реакторов подобного типа [12]. Хорошо зарекомендовали себя конструкции фирмы «Haldor Topsøe»: ею освоены в промышленности реакторы моделей S-100 и S-200. Последняя модель эксплуатируется в агрегатах мощностью от 540 до 1500 т/сутки, и степень конверсии в ней достигает 22 % об. Реактор отличается наличием теплообменника, расположенного между двумя слоями катализатора [42]. Фирмой «UHDE» (Германия) разработан новый тип радиального реактора модели JCR-25, в котором достигается снижение расхода энергии на циркуляцию газа и в холодильной установке на 45 % при одновременном увеличении скорости образования аммиака. Степень конверсии в этом реакторе составляет 25 % об. В нем находится три слоя катализатора с теплообменниками, расположенными между ними (рис.7.5,7.6). Использование в данном аппарате современных катализаторов позволило снизить температуру начала реакции синтеза до 380 °C [43]. В Украине эксплуатируется несколько реакторов, реконструированных из колонн синтеза фирмы «Kellogg», ГИАП (Москва), по проектам фирм «Haldor

Topsoe» и «Ammonia Casale». Три из них эксплуатируются на Горловском ОАО «Концерн Стирол» (рис.7.7-7.9).

Небольшая толщина катализаторного слоя радиального реактора в сочетании с низкими линейными скоростями газового потока в нем позволяют получить малое гидравлическое сопротивление всего аппарата в целом, даже при использовании фракции катализатора менее 1 мм [12,34]. В работе [11] показана возможность интенсификации почти в 2 раза агрегата мощностью 1360 т/сутки при сохранении габаритов реактора и замене катализаторной коробки с аксиальным ходом газа на радиальную, а также при использовании схемы с теплоиспользующей холодильной установкой. Внедрение реакторов с радиальным ходом газа эффективно с экономической точки зрения [45].

Однако, при всех перечисленных преимуществах радиальные реакторы также не лишены определенных недостатков как конструктивного, так и технологического характера.

При разработке конструкций реакторов радиального типа приобретает особую остроту вопрос компенсации усадки катализатора в процессе длительной эксплуатации. Это связано с возможным байпасированием части газа мимо катализатора и, следовательно, надежностью работы реактора. Известно, что уплотнение нерегулярного зернистого слоя зависит от размера, формы и насыпной массы гранул катализатора, перепада давления в слое, температурных деформаций в нем и способа загрузки катализатора [12, 21]. Согласно результатам промышленных испытаний, усадка слоя катализатора в течение регламентного срока работы реактора (4-5 лет) составляет 5÷10 %. В работе [12] приведено несколько способов решения данной задачи применительно к радиальным реакторам. К ним относятся: во-первых, утряска слоя катализатора при загрузке; во-вторых, выполнение сыпучих затворов путем монтирования сплошных кольцевых перегородок в верхней части катализаторной коробки и, в-третьих, установка там же перегородок, препятствующих проскоку газа. Последние два способа связаны с наличием в катализаторной зоне, так называемых, паразитных объемов, снижающих степень использования внутреннего объема катализаторной коробки реактора.

Решая вопросы интенсификации агрегатов синтеза аммиака, стремятся максимально увеличить массу загружаемого катализатора [41]. При разработке новых конструкций реакторов большой единичной мощности учитывают задачу повышения степени использования внутреннего объема катализаторной коробки аппарата.

Все известные типы реакторов с аксиальным ходом газа, как правило, характеризуются относительно низкими значениями величины использования внутреннего объема. Наличие свободных пространств, необходимых для смешения газовых потоков (полочные реакторы), трубчаток, служащих для отвода тепла реакции (трубчатые реакторы), котлов-утилизаторов (реакторы с использованием тепла реакции) ограничивает массу загружаемого катализатора. Кроме того, в реакторах полочного типа агрегатов большой мощности, днища полок имеют эллиптическую форму, что сделано с целью компенсации температурных деформаций и придания им жесткости. Это также значительно снижает степень использования внутреннего объема катализаторной коробки. Не лишены этого недостатка и реакторы радиального типа. Наличие в них, кроме того, нескольких типов перфорированных решеток (несущей и организующей) и уменьшение объема за счет газораспределительных щелей также снижает степень использования внутреннего объема катализаторных коробок реакторов [44]. Но несмотря на это, для реакторов мощностью 600 и 1360 т/сутки замена аксиальной коробки на радиальную позволяет не только снизить сопротивление, но и повысить объем загружаемого катализатора.

Однако остается нерешенным вопрос компенсации усадки катализатора в реакторах многотоннажных агрегатов. Ряд сложностей в конструкционном оформлении и технологии изготовления аппаратов связан с организацией радиального течения газа. Наиболее перспективным направлением в решении стоящих задач совершенствования конструкций радиальных реакторов, является применение для их загрузки блоков катализатора синтеза аммиака.

Блоки катализатора можно готовить без использования носителей, непосредственно из зерен, что значительно упрощает технологию. В работах [47-49] приведены методы приготовления блоков катализатора окисления сернистых газов и синтеза аммиака. Их готовят путем склеивания зерен промышленных катализаторов различными типами клеевых композиций на основе минеральных связующих. Наличие между зернами катализатора в блоке прочных фиксированных связей снижает требования к прочности отдельных гранул и позволяет использовать менее прочные, но более активные типы вновь разрабатываемых катализаторов. Применение блоков позволяет предотвратить и полностью исключить усадку и истирание катализатора в процессе его эксплуатации. Поскольку блоки являются одновременно конструктивными элементами катализатор-

ной коробки реактора, отпадает необходимость в несущих перфорированных решетках и устройствах для компенсации усадки катализатора, снижается объем газораспределительных щелей и, следовательно, может быть увеличен объем загрузки катализатора. Кроме того, применение блоков позволяет снизить металлозатраты на изготовление радиального реактора, сократить время и трудоемкость операций загрузки и выгрузки катализатора.

Блок катализатора синтеза аммиака представляет собой пористый полый цилиндр, который изготавливают склеиванием зерен катализатора любой марки, формы и фракции. В качестве клеевой композиции применяют полимерные неорганические связующие на основе алуминатов щелочных и щелочноземельных металлов с целевыми добавками. Зерна катализатора смешивают с клеевой композицией в заданном соотношении, полученную катализаторную массу формируют в виде цилиндров необходимых габаритов и подвергают термообработке в печах с целью полимеризации клея. Для придания блокам большей механической прочности, а также удобства их монтажа в реактор, в них впекают армирующие сетки и несущий каркас [50, 51]. Кроме того, в процессе изготовления на наружной и внутренних боковых поверхностях блоков устанавливают панели перфорированной газораспределительной решетки, что позволяет значительно экономить время при сборке и монтаже блоков в катализаторной коробке реактора.

В процессе изучения механизма формирования блоков было показано, что введение в их состав клеевой композиции не приводит к снижению активности и устойчивости к действию ядов склеиваемого ею катализатора [52]. Режим восстановления блоков не отличается от режима восстановления исходного катализатора, из которого они приготовлены. Клеевая композиция, входящая в их состав, не влияет на изменение коэффициента термического расширения катализатора, однако коэффициент эффективной теплопроводности повышается по сравнению с его значением для зернистого слоя. Блоки катализатора не уступают по активности и устойчивости к действию ядов и температурных перегревов исходному зернистому катализатору.

Полученные результаты позволяют рекомендовать блоки катализатора для загрузки реакторов радиального типа промышленных агрегатов синтеза аммиака.

## Необходимость новых катализаторов.

Синтез аммиака является единственной каталитической стадией в производстве аммиака, в которой не достигаются степени превращения близкие к термодинамически возможным. В реакции принимает участие лишь небольшая доля реагентов (азота и водорода), содержащихся в газе, поступающем на катализатор. Увеличение степени превращения позволило бы уменьшить количество циркуляционного газа и, следовательно, снизить расход энергии на циркуляцию. Так, если увеличить содержание аммиака после колонны синтеза с 11,7 до 15,1 %, то количество циркуляционного газа снизится на 25 %, а экономия энергии составит 0,3 Гкал/т  $\text{NH}_3$ . Такие расчеты в свое время проводились фирмой «Haldor Topsoe».

Процесс синтеза аммиака (гидрирование азота) с понижением температуры и повышением давления смещается в сторону увеличения выхода аммиака. Однако, температура и соответствующее ей оптимальное давление практически связаны с активностью катализатора.

Изменение давления в системе зависит от изменения следующих факторов.

Изменение температурного уровня в реакторе влечет за собой изменение одновременно двух величин: равновесного содержания аммиака и скорости реакции. Увеличение температуры приводит к снижению равновесного содержания и ускорению реакции синтеза аммиака. В промышленных условиях, обеспечивающих предельную для данных условий степень превращения, близкую к равновесной, подъем температуры приводит к пропорциональному снижению степени превращения. Соответственно при прочих равных условиях будет наблюдаться рост давления в системе.

При уменьшении газовой нагрузки на входе в колонну синтеза степень конверсии увеличивается, что вызывает повышение температуры в зоне катализа - в результате давление в системе увеличивается. При повышении объемных скоростей, с одной стороны, снижается степень конверсии, а с другой - температурный уровень в зоне катализа и увеличивается производительность колонны синтеза по аммиаку. Это связано с тем, что уменьшение производительности реактора от снижения концентрации аммиака в выходящем газе компенсируется увеличением объемной скорости, так как в процентах это увеличение значительно больше снижения концентрации аммиака.



Расход свежего синтез-газа в стехиометрическом соотношении зависит от режима работы, активности катализатора, заданной производительности установки. Скорость реакции синтеза аммиака зависит от состава газовой смеси. Максимальная скорость реакции в рабочих условиях наблюдается при соотношениях  $H_2:N_2 = 2,5 \div 2,8:1$ . Поэтому в промышленных условиях при работе синтеза с предельным выходом аммиака отклонение состава газовой смеси от оптимального соотношения приводит к снижению скорости синтеза и, соответственно, к увеличению давления.

При повышении температуры вторичной конденсации содержание аммиака в газе на входе в колонну синтеза увеличивается. Это также приводит к увеличению давления в системе за счет снижения скорости реакции в результате торможения процесса продуктом реакции. Уменьшение содержания аммиака в газе на входе в колонну дает обратный результат.

Изменение содержания инертных газов в синтез-газе на входе в колонну приводит к изменению давления в системе за счет изменения эффективного давления. Это приводит к изменению степени конверсии и скорости реакции синтеза аммиака. С ростом содержания инертных в цикле давление увеличивается, с уменьшением - снижается.

Основными причинами, приводящими к изменению активности катализатора, являются температура, скорость процесса, чистота синтез-газа. Интенсивное ведение процесса синтеза аммиака при высоких температурах в зоне катализа, давлении и объемной скорости приводит к резкому снижению активности катализатора.

Увеличение содержания компонентов, загрязняющих синтез-газ выше нормы, вызывает резкую временную и частично необратимую дезактивацию катализатора. Снижение активности катализатора приводит к снижению степени конверсии, что влечет за собой при постоянном расходе синтез-газа повышение давления в системе синтеза аммиака.

Низкое давление, обеспечивающее заданную производительность агрегата по аммиаку, является оптимальным для системы синтеза.

Температурный уровень в зоне катализа может меняться за счет следующих факторов.

Температурный уровень в колонне синтеза повышается при повышении давления. Это происходит за счет возрастания степени превращения и соответственно тепловыделения.



При увеличении расхода свежего синтез-газа происходит рост давления и соответственно повышение температуры в зоне катализа. При уменьшении расхода все происходит наоборот.

При снижении газовой нагрузки на колонну синтеза увеличивается степень конверсии, температурный уровень повышается. Увеличение газовой нагрузки оказывает обратное действие.

Регулирование температурного режима колонны синтеза основано на изменении подачи количества холодного байпасного газа. В зависимости от количества байпасного газа температура увеличивается или уменьшается в зоне катализа.

Температурный уровень в зоне катализа повышается, с уменьшением содержания аммиака в газе на входе в колонну синтеза. Это обеспечивает увеличение степени конверсии. Увеличение содержания аммиака на входе в колонну вызывает обратный эффект.

При работе колонны синтеза с максимальным продуцированием аммиака любое отклонение соотношения водород : азот приводит к снижению скорости процесса и к снижению температуры в зоне катализа, соответственно.

Эффективное давление в колонне повышается и, соответственно, повышается скорость процесса и степень конверсии при снижении содержания инертных в газе на входе в колонну синтеза. Увеличение содержания инертных приводит к обратному эффекту.

Степень конверсии и снижение температурного уровня в реакторе происходит также в результате падения активности контакта. Восстановление активности приводит к повышению температурного уровня в зоне контакта. Оптимальной является более низкая температура устойчивого процесса, повышение температуры приводит к сокращению сроков службы катализатора и снижению его активности.

Существует ряд факторов, изменение которых приводит к изменению содержания аммиака и соотношения водород : азот в циркуляционном газе.

Увеличение температуры вторичной конденсации приводит к увеличению содержания аммиака в циркуляционном газе. Это тесно связано с тем, что давление насыщенных паров зависит от температуры: при повышении температуры давление насыщенных паров увеличивается и наоборот.

Как известно, парциальные давления компонентов газовой смеси прямо пропорциональны общему давлению. При неизменной температуре вторичной конденсации повышение давления в системе

синтеза повышает парциальное давление аммиака в газе. При этом количество сконденсировавшегося аммиака увеличивается и его содержание в циркуляционном газе снижается. При снижении давления в системе и неизменной температуре вторичной конденсации получаем обратный эффект.

В силу известных технологических причин состав циркуляционного газа всегда стремится к составу свежего синтез-газа. При этом скорость выравнивания соотношения водород : азот зависит от геометрической емкости циркуляционной системы, скорости подпитки и вывода реакционной смеси. Изменение соотношения в циркуляционном газе вызывает изменение давления в системе синтеза, температуры в зоне катализа, содержания аммиака в выходящем из колонны синтез газе; изменяется растворимость газа в жидком аммиаке и количество продувочных газов.

Расход продувочных газов является главным фактором, регулирующим содержание инертов в системе синтеза. Снижение концентрации инертов происходит путем увеличения расхода продувочных газов. Основными компонентами, на которые необходимо ориентироваться при регулировании продувки, являются метан и аргон. Отсюда возможно определение необходимых корректировок по всему технологическому тракту агрегата синтеза аммиака.

Рассмотрение технологии синтеза аммиака затруднительно без рассмотрения вопросов катализа процесса и часто конкретных применяемых контактов. Вопросы оптимизации существующих агрегатов аммиака невозможно рассматривать в отрыве от новых катализаторов, в особенности от вопросов их работы в конкретном процессе.

Молекула азота очень прочна (~940 кДж/моль), но химическая инертность объясняется не столько прочностью тройной связи атомов молекулы, сколько очень большой прочностью первой связи, составляющей ~523 кДж/моль (энергия второй связи составляет ~258 кДж/моль, третьей - 159 кДж/моль). Если первую связь разорвать или значительно ослабить (например, при хемосорбции на поверхности активного катализатора), то азот приобретает большую реакционную способность, и следующие связи легко гидрируются.

Традиционная технология промышленного промотированного катализатора синтеза аммиака включает несколько последовательных стадий, из которых наиболее важными являются три: получение оксидной формы, восстановление до активного металлического состояния и формирование стационарного состояния в реакционной среде в условиях каталитического процесса за весь период эксплуа-

тации. Все три стадии направлены на получение катализатора, обладающего максимальным избытком свободной энергии (с максимальным пересыщением по С.З.Рогинскому). В окисленном виде катализатор не активен, необходимо восстановить его до активного металлического состояния. Активные центры представляют собой сложные физико-химические комплексы, состоящие из компонентов катализатора и реакционной смеси, число и качество их ограничено - динамические системы зависят от катализатора и условий процесса. При восстановлении происходит генерация активных центров и одновременная их дезактивация под воздействием продукта реакции -  $\text{H}_2\text{O}$ . Как правило, структурные промоторы повышают термоустойчивость (термопрочность), но затрудняют восстановление (повышают температуру восстановления), вследствие чего снижается активность катализаторов. Щелочные промоторы снижают термопрочность, однако, улучшают условия восстановления (снижают температуру восстановления), благодаря чему повышается активность катализаторов. Исходя из условий эксплуатации, выбирают оптимальное содержание и соотношение этих промоторов. По существу, сохраняется тип катализатора, изобретенного еще в 1910г, хотя он подвергся усовершенствованиям.

Таким образом, создание нового катализатора, активного при пониженных температурах и давлениях, стало актуальной задачей. Применение новых и усовершенствованных катализаторов в производстве аммиака позволяет улучшать его экономические показатели. Анализ литературы, посвященной созданию новых энергосберегающих процессов производства аммиака, показывает, что на долю каталитических стадий приходится примерно от 40 до 60 % экономии энергии.

Некоторыми западными фирмами, в частности «Kellogg», разработан совершенно новый катализатор синтеза аммиака на основе рутения с углеродным носителем. Катализатор позволяет вести процесс под давлением 60-95 атм и температурой около 350 °С. Подробно процесс синтеза на новом катализаторе, известный как КААР, описан в главе 1. Подобный же катализатор разработан и фирмой «Haldor Topsoe». К сожалению, фирмы еще до сих пор не публикуют технических данных этих катализаторов. Однако можно сказать, что эти катализаторы разработаны под совершенно новую концепцию производства аммиака. В соответствующем разделе описана новая схема фирмы «Kellogg». Применение этих катализаторов в существующих в Украине и СНГ производствах аммиака невозможно, так

как старые технологические схемы не позволяют это сделать.

В связи с этим мы рассмотрим новый катализатор синтеза аммиака типа МВ-5, созданный в СНГ под руководством С.С.Лачинова и В.А.Тимофеева. Этот катализатор можно применять при интенсификации и модернизации старых технологических схем производства аммиака.

Катализатор типа МВ-5 является новой каталитической системой, в которой удачно совместились повышение: активности, термоустойчивости (прочности) и восстанавливаемости. Он отличается химическим составом (введены добавки соединений молибдена и вольфрама), а также методом приготовления (некоторые промоторы вносят при разной степени окисления железа в расплавленную массу с последующим быстрым охлаждением). В окисленном состоянии образуется метастабильная система, состоящая из сложных оксидов, обеспечивающая при их совместном восстановлении получение твердых растворов железа с молибденом и вольфрамом.

При изучении каталитической системы типа МВ-5 прежде всего следует принять во внимание образование твердых растворов железа с молибденом и вольфрамом. Все три металла кристаллизуются в одинаковой ОЦК-структуре, но с разными параметрами элементарной ячейки: 0,286 нм для Fe, 0,314 для Mo и 0,316 для W. При образовании твердых растворов происходит деформация кристаллической решетки  $\alpha$ -Fe. Например, при растворении 6,35 % масс. Mo в  $\alpha$ -Fe параметр последнего возрастает до 0,287 нм, что приводит к повышению активности железа как катализатора синтеза аммиака. Это сопряжено с созданием термопрочной кристаллической структуры. Согласно правилу Таммана, поверхностная подвижность структурных элементов твердых тел (в нашем случае атомов железа), а, следовательно, и их собирательная рекристаллизация становятся заметными уже при температуре  $\sim 0,3 T_{пл}$ . Таким образом, рекристаллизационные процессы на поверхности железа начинаются при температуре 270 °С, однако, синтез аммиака в промышленности проводят при 350÷530 °С и всестороннем сжатии высоким давлением газов, что еще в большей степени способствует развитию рекристаллизационных процессов, а, следовательно, и уменьшению избытка свободной энергии железного катализатора.

По современным представлениям теоретического материаловедения, структурной устойчивости твердых тел к рекристаллизации, т.е. устойчивости к резкому разупрочнению до сравнительно высоких температур, можно достигнуть двумя путями: обра-

зованием твердых растворов металлической матрицы с более тугоплавкими металлами и дисперсным упрочнением матрицы термически устойчивыми микровключениями.

Поскольку температура плавления молибдена составляет  $\sim 2600^\circ\text{C}$ , а вольфрама  $\sim 3400^\circ\text{C}$ , то при образовании твердых растворов кристаллическая структура  $\alpha\text{-Fe}$  деформируется и упрочняется. Упрочнение металлов за счет такого легирования, которое для железных катализаторов синтеза аммиака можно назвать кристаллическим промотированием, сопровождается изменением многих свойств. У таких металлов появляется избыток свободной энергии и повышается химическая активность. Кроме повышения активности и устойчивости  $\alpha$ -железа молибден и вольфрам, сами являясь катализаторами синтеза аммиака, вносят свой вклад в повышение активности и устойчивости катализатора типа МВ-5.

Однако, при каталитическом синтезе аммиака образование твердых растворов  $\alpha$ -железа с молибденом и вольфрамом происходит с большим трудом. Чтобы это произошло, до восстановления необходимо создать условия для образования совместных соединений оксидов. Ферромолибдаты и ферровольфраматы обладают тетрагональной кристаллической структурой, отличной от магнетита, имеющие решетку обратной шпинели. Последняя относительно подвижна и может образовывать твердые растворы с соединениями, которые либо не существуют в свободном состоянии, либо имеют другую кристаллическую структуру. Учитывая это, С.С.Лачиновым и В.А.Тимофеевым был разработан способ формирования метастабильных соединений оксидов с помощью высокотемпературной плавки при  $\sim 1800^\circ\text{C}$  (ближний порядок) и быстрого охлаждения (заковки) расплавленной массы путем ее выливания на противень с водяным охлаждением. Затвердевший плав обладает большим избытком свободной энергии и благодаря повышенной реакционной способности легко восстанавливается до металлического активного состояния с образованием твердых растворов  $\alpha$ -железа с молибденом и вольфрамом.

Сопряженному повышению активности, термоустойчивости и восстанавливаемости гетерофазных катализаторов синтеза аммиака способствует эффект дисперсного упрочнения металлических матриц микровключениями различных фаз, в десятки и сотни раз превышающий эффект упрочнения твердыми растворами. Этот эффект повышает устойчивость кристаллических материалов к резкому разупрочнению. Устойчивость сохраняется до весьма высоких темпе-

ратур (вплоть до  $0,9 T_{пл}$ ). В данном случае степень устойчивости (прочности) зависит от количества упрочняющих дисперсных частиц, а также от их размеров и расстояния между ними, так же как и от размеров самих зерен матрицы и кристаллических блоков внутри зерен.

В железных катализаторах синтеза аммиака к таким дисперсно-упрочняющим включениям относятся как структурные промоторы, не содержащие кислотных центров, типа  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , так и их трудновосстанавливаемые тугоплавкие сложные оксиды, например,  $\text{K}_2\text{O} \cdot 11(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$  и другие включения.

Таким образом, при выборе катализатора, способствующего снижению энергозатрат в процессах метанирования, конверсии оксида углерода и синтеза аммиака необходимо в первую очередь изучить свойства выбираемого катализатора, технологию его производства и просчитать технологические возможности каждого конкретного производства.

### **Пассивация катализатора с использованием компрессора синтез-газа.**

Большинство работ по пассивации катализаторов синтеза аммиака связано с поиском технических решений, обеспечивающих проведение процесса окисления пиррофорного железа в сжатые сроки и одновременно в мягких условиях. Последнее обусловлено необходимостью повторного применения отработанного катализатора после его переплавки в производстве свежего, а при аварийных ситуациях - необходимостью его дальнейшего использования после восстановления. В обоих случаях основное требование при пассивации предъявляется к величине степени окисления активного компонента ( $\alpha\text{-Fe}$ ), а также к фазовому составу и структуре пассивационного слоя.

Особенностью процесса пассивации катализатора азотоводородной смесью при существующей технологии является высокая скорость окисления железа в начале пассивации, сопровождающегося значительным тепловым эффектом, что приводит к резким изменениям температуры как в отдельных зонах катализаторного слоя, так и по всему слою в целом. Процесс становится практически неуправляемым, а снятие перегрева требует значительных расходов хладагента, как правило, чистого азота, дефицитного на многих предприятиях. С подъемом температуры скорость термической реакции окисления и рост толщины оксидного слоя резко увеличи-

ваются.

Наряду с чисто техническими трудностями регулирования температуры в реакционной зоне, следует учитывать особенности формирования оксидного слоя в зависимости от температуры процесса и природы окислителя [52, 53]. Стабильному состоянию пиррофорного компонента при каждом значении температуры соответствуют определенная глубина окисления, фазовый состав и структура оксидного слоя.

Поиск эффективных способов пассивации катализаторов синтеза аммиака в последнее время осуществляется в следующих направлениях: замена кислорода другими газообразными окислителями ( $\text{CO}_2$  [54, 55],  $\text{CO}$  [56], водяным паром [57, 58]) на начальных стадиях пассивации с целью снижения экзотермического эффекта окисления активного компонента; совмещения стадий охлаждения и пассивации [59, 60] для сокращения продолжительности стабилизации пиррофорного активного компонента; снижения температуры вплоть до отрицательных значений с целью уменьшения степени окисления железа [61] и т.д. Часть из этих решений была учтена при усовершенствовании технологии пассивации катализатора в промышленных колоннах многотоннажных агрегатов производства аммиака.

Наиболее трудно реализуемыми представляются условия, обеспечивающие протекание процесса в сжатые сроки и одновременно в заданном температурном интервале. При этом выгруженный катализатор в контакте с атмосферой воздуха может проявлять вторичную пиррофорность, что значительно затрудняет его хранение.

Необходимо отметить, что заливка колонны синтеза водой перед выгрузкой катализатора является менее контролируемой и более опасной по сравнению со способом пассивации с применением ABC как с точки зрения формирования оксидного слоя, так и вследствие выделения значительного количества водорода [53].

При использовании запассивированного катализатора синтеза аммиака в качестве сырья для получения свежего катализатора содержание металлического железа в нем, в соответствии с ТУ 113-03-490-84, должно составлять не менее 65 %. Существующая технология пассивации позволяет обеспечить степень окисления железа на уровне 30 %.

Однако, глубина окисления активного компонента может изменяться при перегревах катализатора во время его пассивации за счет дополнительного окисления железа при контакте с атмосферой воз-



духа, вследствие незавершенности стабилизации пирофорного компонента в реакционном аппарате и в результате этого неустойчивости защитного пассивационного слоя.

Применение малых концентраций кислорода или окислителя с пониженной реактивностью в отношении железа ( $\text{CO}_2$ , водяной пар), а также снижение температуры пассивации требует увеличения времени пассивации. Это экономически невыгодно, особенно при эксплуатации многотоннажных агрегатов аммиака.

В соответствии с воздушной и паровоздушной технологиями [57, 62], разработанными и внедренными в промышленности, пассивацию катализатора синтеза аммиака проводят в течение 4-5 суток. Паровоздушный способ, применяемый в агрегатах, в общем случае включает стадию охлаждения катализатора с частичным окислением путем подачи технологического азота в циркуляционный газ с переходом на стадию обработки катализатора сначала паром, а затем азотом, содержащим кислород. Указанная операция осуществляется обычно в несколько приемов с постепенной заменой циркуляционного газа воздухом [62].

Известен способ обработки катализатора синтеза аммиака при  $400\div 530^\circ\text{C}$  циркулирующей АВС сначала с небольшим содержанием кислорода (до 0,1 %), затем по мере снижения температуры концентрацию кислорода увеличивают до 1 % при  $60\div 80^\circ\text{C}$  с постепенным переходом от смеси к воздуху при температуре  $30^\circ\text{C}$ . Недостатком этой схемы являются потери АВС и взрывоопасность процесса [59].

Анализ известных технических решений показывает, что дальнейшее усовершенствование технологии пассивации не теряет своей актуальности, главным образом в направлении обеспечения эффективных способов отвода тепла из реакционной зоны на начальном этапе окисления больших масс катализатора.

В работе [65] обобщен опыт внедрения в ПО «Тольяттиазот» технологии пассивации катализатора, основанной на использовании циркуляционной ступени компрессора синтез-газа для создания больших скоростей газового потока через слой катализатора. Данная технология реализована в различных вариантах: с остановкой и без остановки компрессора при сбросе давления, с продувкой колонны азотом и охлаждением катализатора перед пассивацией; с использованием азота и воздуха как высокого, так и низкого давления с подключением компрессоров природного газа и воздуха; с применением огневого подогревателя и т.д. При промышленной пассивации ос-



новые контролируемые параметры изменяли в следующих пределах: температура в реакционной зоне –  $150\div 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , давление –  $3\div 7\text{ МПа}$ , скорость циркуляции –  $150\div 500000\text{ м}^3/\text{ч}$  (при нормальных условиях), начальное содержание кислорода на входе в колонну синтеза –  $0,05\div 0,20\text{ \% об.}$

Подготовка колонны синтеза аммиака к пассивации включает охлаждение, сброс давления АВС до  $0,2\div 5,0\text{ МПа}$  и продувку катализатора чистым азотом до остаточного содержания водорода  $5\div 10\text{ \% об.}$  Продолжительность этого этапа не превышает 7 часов.

Продолжительность пассивации предложенным способом колеблется от 33 до 42 часов, что меньше, чем при применении других способов пассивации. Содержание железа в выгруженном из промышленной колонны катализаторе соответствует его количеству, рассчитанному из поглощения при пассивации кислорода, что указывает на завершенность стабилизации пиррофорного  $\alpha\text{-Fe}$  в процессе пассивации и устойчивость пассивационного слоя при хранении катализатора.

В случае необходимости консервации катализатора при аварийных ситуациях на агрегатах и продолжении его эксплуатации предложенный способ пассивации может быть применен при температуре  $100\div 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При этом поверхностные свойства катализатора могут быть восстановлены до исходных. Активность запассивированного катализатора после его восстановления и пуска агрегата аммиака уменьшается незначительно.

Таким образом, описанные способы пассивации целесообразно применять в промышленности. С их помощью удастся сократить продолжительность пассивации и обеспечить качество катализатора, позволяющее использовать его как для последующей регенерации, так и для дальнейшей эксплуатации после восстановления.

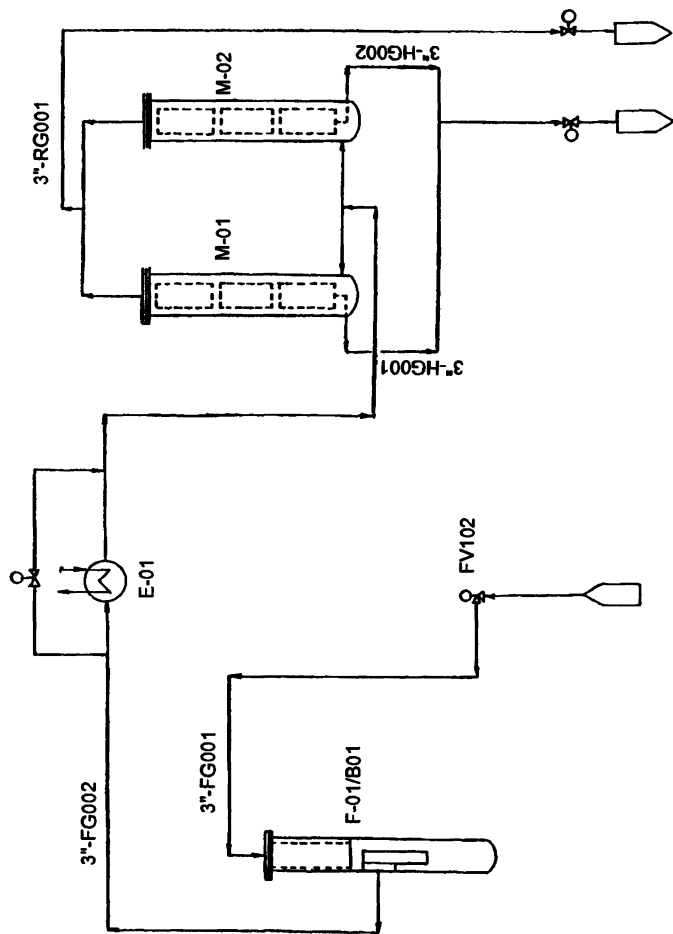


Рис. 7.1 Мембранное разделение продувочных газов.



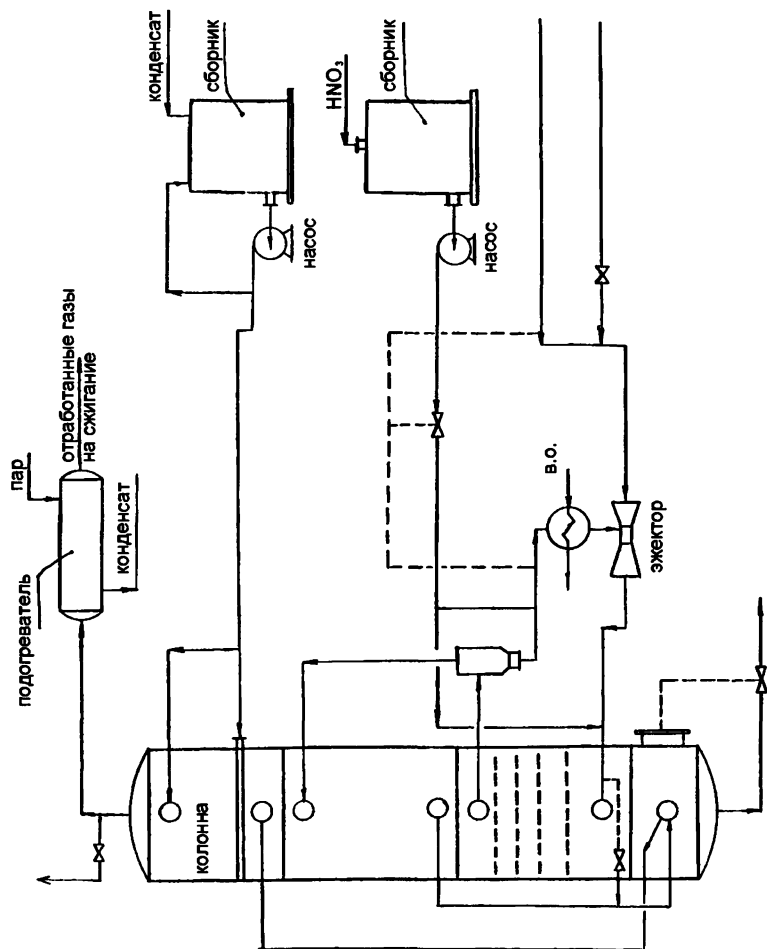


Рис. 7.3 Схема получения аммиачной селитры из ПТГ.

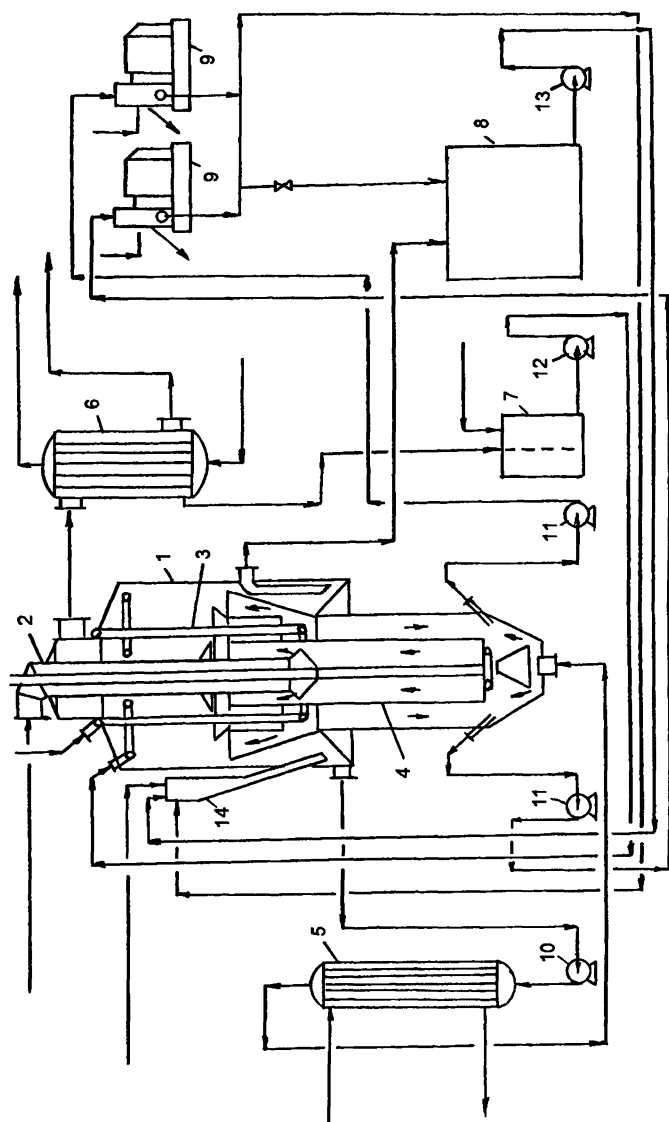


Рис. 7.4 Схема получения сульфата аммония.

- 1 - абсорбер-кристаллизатор; 2 - барометр; 3 - система подачи 100% аммиака; 4 - циркуляционная трубка;  
5 - теплообменник; 6 - холодильник-конденсатор; 7 - сборник конденсата; 8 - сборник раствора;  
9 - центрифуги; 10, 11, 12, 13 - насосы; 14 - патрубков ввода.

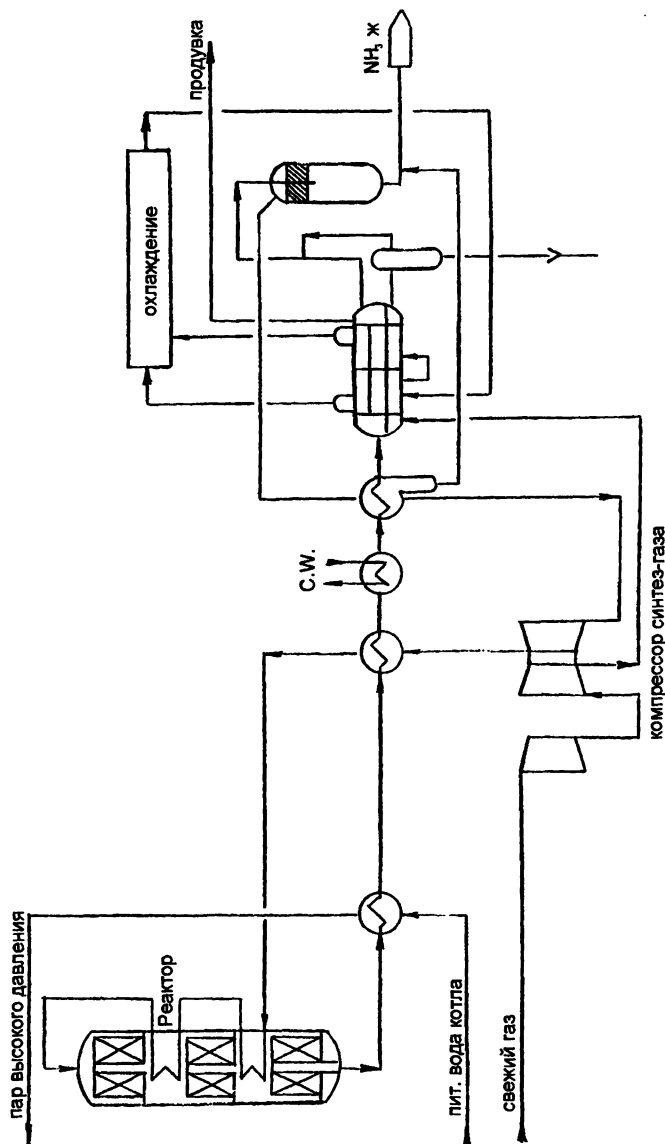


Рис. 7.5 Синтез аммиака. Проект UHDE.

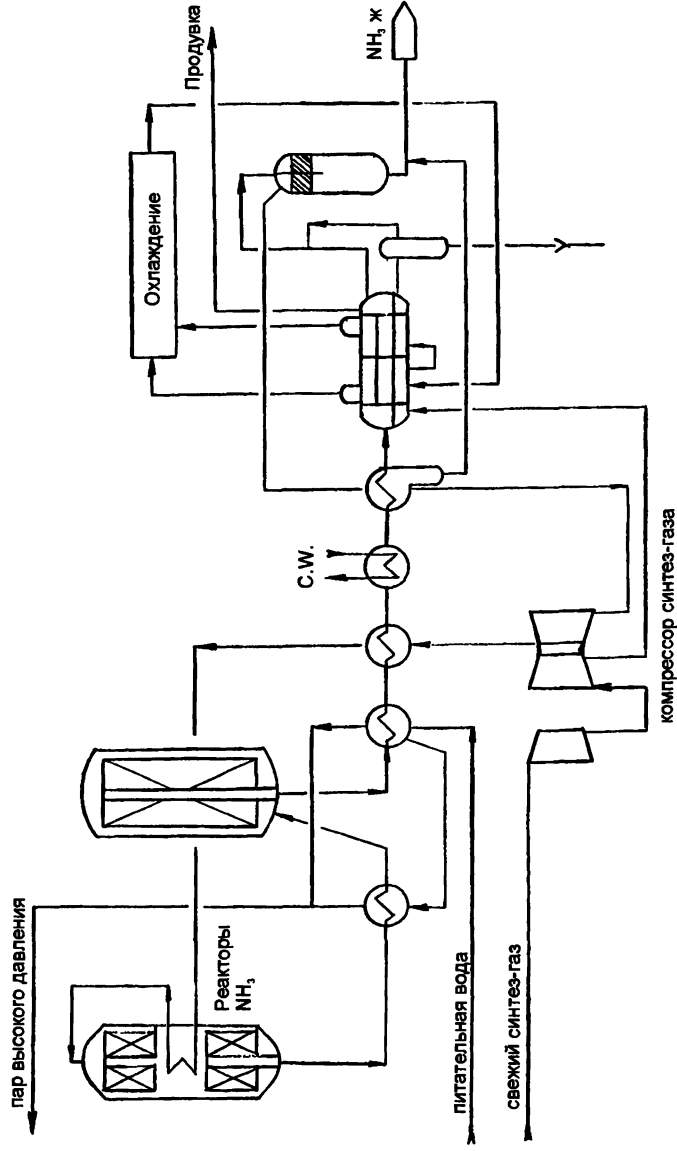
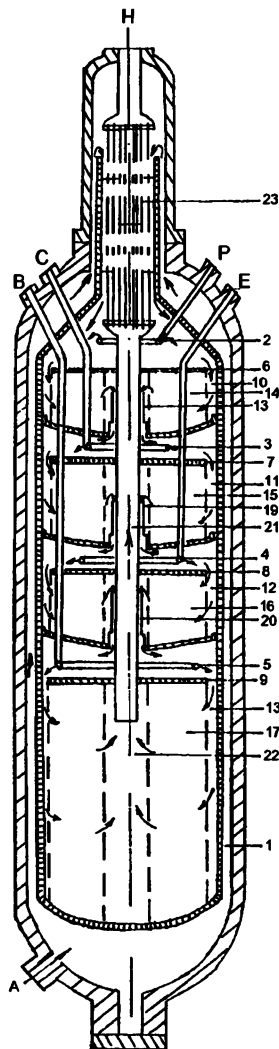


Рис. 7.6 Синтез аммиака. Проект UNDE.

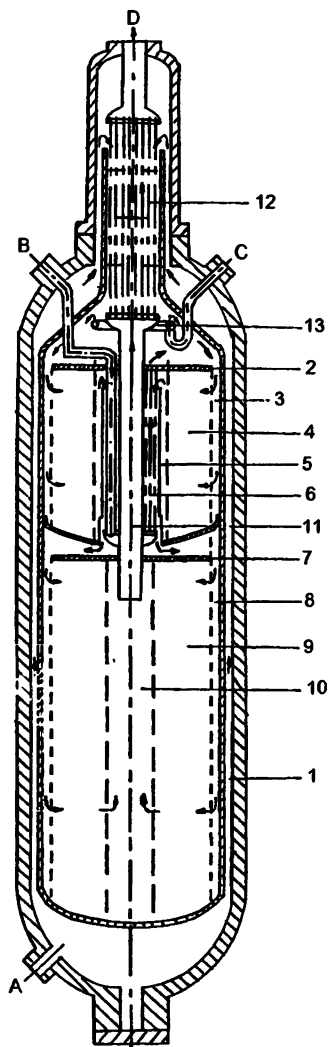
- A - газовый вход охлаждения колонны;
- P - вход газа холодной дозировки на первую полку;
- C - вход газа холодной дозировки на вторую полку;
- E - вход газа холодной дозировки на третью полку;
- B - вход газа холодной дозировки на четвертую полку;
- H - газовый выход;
- 1 - внешний кольцеобразный зазор;
- 2 - кольцо для газа холодной дозировки;
- 3 - кольцо для газа холодной дозировки;
- 4 - кольцо для газа холодной дозировки;
- 5 - кольцо для газа холодной дозировки;
- 6 - накладка первого слоя;
- 7 - накладка второго слоя;
- 8 - накладка третьего слоя;
- 9 - накладка четвертого слоя;
- 10 - входная распределительная пластина первого слоя;
- 11 - входная распределительная пластина второго слоя;
- 12 - входная распределительная пластина третьего слоя;
- 13 - входная распределительная пластина четвертого слоя;
- 14 - первый слой катализатора;
- 15 - второй слой катализатора;
- 16 - третий слой катализатора;
- 17 - четвертый слой катализатора;
- 18 - выходной зазор первого слоя;
- 19 - выходной зазор второго слоя;
- 20 - выходной зазор третьего слоя;
- 21 - передающая труба;
- 22 - выходная труба четвертого слоя;
- 23 - приточно/отточный теплообменник.



**Рис. 7.7 Четырехполочная колонна синтеза аммиака, проект фирмы «Kellogg» и ГИАП (г.Москва).**



- А** - газовый вход охлаждения колонны (основной);
- В** - газовый вход межслойного теплообменника (трубная сторона);
- С** - вход газа холодной дозировки;
- Д** - газовый выход;
- 1** - внешний кольцеобразный зазор;
- 2** - накладка первого слоя;
- 3** - входная распределительная пластина;
- 4** - первый слой катализатора;;
- 5** - выходной зазор первого слоя;
- 6** - межслойный теплообменник;
- 7** - накладка второго слоя;
- 8** - входная распределительная пластина второго слоя;
- 9** - второй слой катализатора;
- 10** - выходная труба второго слоя;
- 11** - передающая трубка;
- 12** - приточно/отточный теплообменник;
- 13** - кольцо для газа холодной дозировки.



**Рис. 7.8 Предлагаемая реконструкция внутренней насадки колонны синтеза завода АМ-76.**

- А - газовый вход охлаждения колонны;
- С - газовый вход межслойного теплообменника (трубная сторона);
- Д - вход газа холодной дозировки на первую полку;
- В - вход газа холодной дозировки на вторую полку;
- Н - газовый выход;
- 1 - внешний кольцеобразный зазор;
- 2 - накладка первого слоя;
- 3 - входная распределительная пластина первого слоя;
- 4 - первый слой катализатора;
- 5 - выходной зазор первого слоя;
- 6 - межслойный теплообменник;
- 7 - кольцо для газа холодной дозировки;
- 8 - накладка второго слоя;
- 9 - выходной зазор второго слоя;
- 10 - входная распределительная пластина второго слоя;
- 11 - второй слой катализатора;
- 12 - накладка третьего слоя;
- 13 - входная распределительная пластина третьего слоя;
- 14 - третий слой катализатора;
- 15 - выходная труба третьего слоя;
- 16 - передающая труба;
- 17 - кольцо для газа холодной дозировки;
- 18 - приточно/отточный теплообменник.

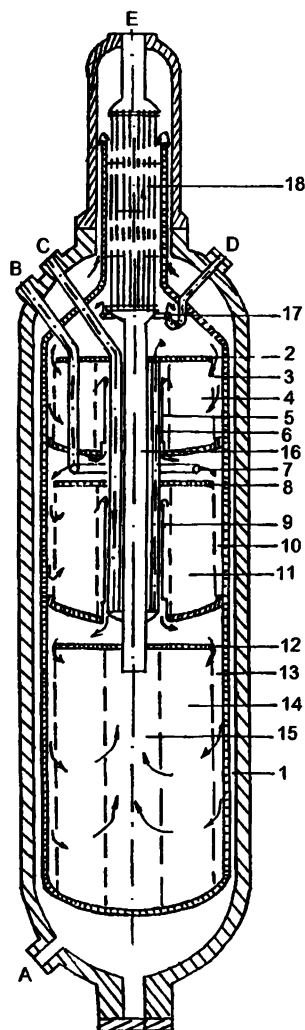


Рис. 7.9 Трехполочная колонна синтеза аммиака, проект фирмы «Ammonia Casale».

# Литература.

1. Кузнецов Л.Д., Дмитренко Л.М., Рабина П.Д. Синтез аммиака. М.: Химия. 1982.
2. Атрощенко В.И., Шапка А.В. и др. Катализ в азотной промышленности. Киев, Наукова Думка, 1983.
3. Харди Р., Боттомли Ф., Бернс Р. Проблемы фиксации азота. М.: Мир. 1982.
4. Дж.Чатт., Л. да Камара Пина., Р.Ричардс. Новое в химической фиксации азота. М.: Мир. 1983.
5. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г. Мембранное разделение газов. М.: Химия. 1991.
6. Справочник азотчика. Справоч. изд. Т.1. М.: Химия, 1986.
7. Лейтес И.Л., Сосна М.Х., Семенов В.П. Теория и практика химической энерготехнологии. М.: Химия. 1988.
8. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г. Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991.
9. А.с.981219 СССР // Открытия. Изобретения. 1982. N46.
10. Воротилина З.И., Соколинский Ю.А., Айзенбуд М.Б. Химическая промышленность, 1968, N3, с.207.
11. Гаганова В.Н., Лачинов С.С., Торочешников Н.С. Труды МХТИ, 1970, вып.65, с.132.
12. Анастасиади С.А., Лачинов С.С., Подольский И.И. Азотная промышленность, НИИТЭХим, 1976.
13. Кузнецов Л.Д., Рабина П.Д. Эксплуатация катализаторов синтеза аммиака в крупнотоннажных установках. Памятка. НИИТЭХим, 1978.
14. Боресков Г.К., Слинько М.Г. Хим.пром., 1964, N1, с.22.
15. Денбиг К.Г. Теория химических реакторов. М., Наука, 1968.
16. Слинько М.Г. В кн.: Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск, Наука, 1964.
17. Бесков В.С., Брандес Э.Н., Бадатов Е.В. ТОХТ, 1976, т.10, N6, с.858.
18. ТУ 6-03-394-79.
19. ТУ 6-03-27-32-81.
20. Катализатор синтеза аммиака. С-73. Бюллетень продукции фирмы ССИ, 1973.
21. Катализаторы процессов производства водорода и синтеза аммиака. Справочник-руководство. М., ЦНИИТЭНефтехим., 1972.

22. Nielsen A. An investigation on promoted iron catalysts for the synthensis of ammonia. 3-ed. addition, Copenhagen, 1968.
23. Авторское свидетельство N 177856; Бюллетень изобретений, 1966, N2.
24. Перельман Н.Д. Канд.дис., МХТИ, 1979.
25. Саркисян А.А. и др. Азотная промышленность, НИИТЭХим, 1978, вып.4, с.38.
26. Пхаладзе Р.Р. и др. Там же, 1982, вып.6, с.9.
27. Семенов В.П. и др. Производство аммиака. М., Химия, 1985.
28. Zardy U, Antoniony A. Nitrogen, 1979, N 122, November-December, p.33.
29. Боресков Г.К. Катализ в производстве серной кислоты. М., Гостехиздат, 1954.
30. Бесков В.С. Докторская диссертация, Новосибирск, ИК СО АН СССР, 1972.
31. Малиновская О.А., Бесков В.С., Слинько М.Г. Труды ИК СО АН СССР, Новосибирск, Наука, 1975, вып.5.
32. Ройтер В.А. Химическая наука и промышленность, 1957, т.2, N 2, с.210.
33. Темкин М.И. Там же, с.219.
34. Подольский И.И. Кандидатская диссертация, МХМ, 1955.
35. Платонов В.В. Кандидатская диссертация, ГИАП; 1983.
36. Платонов В.В. и др. Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по химическим реакторам. Чикмент., 1983, т.I, с.65.
37. Шишкова В.Н., Сидоров И.П., Темкин М.И. Труды ГИАП, 1957, вып. 7, с. 62.
38. Соколинский Ю.А., Казарновская Д.Б., Атамановская Р.М. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, N5, с. 1351.
39. Патент ЧССР, 119915, 1967.
40. Авторское свидетельство, НРБ, 15903, 1972.
41. Румянцев О.В. Оборудование цехов высокого давления в азотной промышленности. М., Химия, 1970.
42. Nitrogen, 1982, N 140, November-December, p. 30.
43. Chem.Eng., 1980, v. 87, N 18, p. 62.
44. Подольский И.И., Лиханов А.И. Экспресс-информ. о работах НИИ и КБ отрасли. М., НИИТЭХим, 1981, сер. ХМ-1, N3.
45. Подольский И.И. и др. Химическая промышленность, 1984, N 9, с. 547.
46. Березина Ю.И., Куликов И.И., Шумилкина В.А. Блочные носители и катализаторы. Азотная пром-сть, НИИТЭХим, 1977.

47. Ферменов А.И. Кандидатская диссертация, МХТИ, 1972.
48. Ванчурин В.И. Кандидатская диссертация, МХТИ, 1977.
49. Зозуля В.Ю. и др. Деп. рукопись N 1278-77/деп. Черкассы, НИИТЭХим, 1977.
50. Кузнецов Л.Д. и др. Азотная промышленность, НИИТЭХим, 1979, вып. 4, с. 19.
51. Малышева Т.Я. и др. Извещения АН СССР, сер. Металлы, 1984, N 4, с. 3.
52. Крылова А.В. Диссертация доктора химических наук. М.: МХТИ, 1982.
53. Минаев Д.М. Диссертация кандидата технических наук. М.: ГИАП, 1986.
54. Нефедова Н.В. Диссертация кандидата технических наук. М.: МХТИ, 1987.
55. Авторское свидетельство 493240 СССР // Открытия. Изобретения. 1975, N 44.
56. Морозов В.В. Диссертация кандидата технических наук. М.: МХТИ, 1978.
57. Авторское свидетельство 1077624 СССР // Открытия. Изобретения. 1985, N 33.
58. Стрельцов О.А., Федун О.С., Чернобривец В.Л. // Катализ и катализаторы. 1960. N 18. С. 90.
59. Авторское свидетельство 1147427 СССР // Открытия. Изобретения. 1985. N 12.
60. Царев В.И. Диссертация кандидата технических наук. М.: МХТИ, 1982.
61. Авторское свидетельство 780880 СССР // Открытия. Изобретения. 1980. N 3.
62. Авторское свидетельство 1091937 СССР // Открытия. Изобретения. 1985. N 33.
63. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М: Мир, 1972.
64. Астахов Н.Н. Диссертация кандидата технических наук. М.: ГИАП, 1985.
65. Бескровный Н.Д., Кефир Р.Г., Чеснокова Р.В., Астахов Н.Н., Минаев Д.Н. // Химическая промышленность, 1991, N 5, с. 284.

Научное издание

**И.М. Демиденко, Н.А. Янковский, В.А. Степанов,  
Б.И. Мельников, Э.Ф. Никитина, Б.В. Кравченко.**

# **АММИАК**

## **Вопросы технологии**

Под общей редакцией Н.А. Янковского

Компьютерная верстка  
Ответственный за выпуск  
Технический редактор

А.А. Пантюхов  
Я.В. Вознюк  
Г.Н.Корона  
П.А.Новоселов

Подписано к печати 12.02.2001. Формат 60х84 1/16.  
Уч.-изд. л. 31,0. Усл. печ. л. 43,4. Печать лазерная.  
Заказ № 7899. Тираж 450 экз. Изд. № 10.

---

**Отпечатано в ГИК “Новая печать”  
на цифровом лазерном издательском комплексе  
Rank Xerox Docu Tech 135.  
г.Донецк, ул. Артема, 97. Тел.: 337-28-50, 90-28-82.**