

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

**А.Л. Концевой, С.А. Концевой**

# **ТЕХНОЛОГІЯ ЗВ'ЯЗАНОГО АЗОТУ**

## **КУРС ЛЕКЦІЙ**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для студентів,  
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»,  
освітньо-професійною програмою «Хімічні технології неорганічних речовин  
та водоочищення»*

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2021

Рецензент: Безносик Ю.О., кандидат технічних наук, доцент, кафедра  
технічних та програмних засобів автоматизації  
Відповідальний редактор Іваненко І.М., кандидат хімічних наук, доцент

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
(протокол №2 від 9 грудня 2021 р.)  
за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету  
(протокол №11 від 29 листопада 2021 р.)*

Електронне мережне навчальне видання  
*Концевой Андрій Леонідович*, канд. техн. наук, доц.  
*Концевой Сергій Андрійович*, канд. техн. наук, доц.

## ТЕХНОЛОГІЯ ЗВ'ЯЗАНОГО АЗОТУ: КУРС ЛЕКЦІЙ

Технологія зв'язаного азоту: курс лекцій. [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», ОПП «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / А.Л. Концевой, С.А. Концевой ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 8,28 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 293 с.

Виробництво водню і кисню, синтези аміаку і метанолу, виробництво азотних добрив базується на застосуванні високих температур, тиску, вибухонебезпечних і шкідливих сумішей з потенціальною загрозою для робітників підприємств зв'язаного азоту і доквілля. Це складні комплекси хімічних, масо- і теплообмінних процесів, які протікають у різних фазах і вивчення яких сприятиме якісній підготовці фахівців галузі хімічної технології сполук азоту. Наведено фізико-хімічні основи відповідних технологій, описано технологічні схеми виробництва та конструкції реакторів середньої і великої продуктивності. Викладений матеріал є квінтесенцією шести кафедральних посібників з технологічних і розрахункових аспектів окремих виробництв сполук азоту. Посібник буде корисним студентам при вивченні дисципліни, виконанні курсової роботи з кредитного модуля «Технологія зв'язаного азоту 2» і бакалаврського проекту зі спеціальності.

© А.Л. Концевой, С.А. Концевой 2021

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021

*Треба багато вчитися, щоб знати хоч трохи.*

Шарль Луї Монтеск'є

## Зміст

Лекція 1. Методи фіксації атмосферного азоту. Структура ПО «Азот».....	4
Лекція 2. Фізико-хімічні основи розділення повітря .....	9
Лекція 3. Холодильні цикли .....	18
Лекція 4. Технологія розділення повітря на кисень і азот .....	31
Лекція 5. Очищення природного газу від сполук сірки. Парова конверсія природного газу.....	43
Лекція 6. Пароповітряна конверсія метану.....	57
Лекція 7. Парова конверсія оксиду карбону (II).....	68
Лекція 8. Очищення газу від CO <sub>2</sub> розчином моноетаноламіну .....	79
Лекція 9. Розрахунок абсорберу і регенератору. Двопотоківі схеми очищення....	89
Лекція 10. Очищення газу від CO <sub>2</sub> гарячим розчином поташу і розчином метилдіетаноламіну .....	99
Лекція 11. Тонке очищення від оксидів карбону .....	110
Лекція 12. Теоретичні основи синтеза аміаку .....	121
Лекція 13. Технологічні схеми і обладнання синтеза аміаку.....	130
Лекція 14. Виробництво нітратної кислоти: окиснення аміаку .....	142
Лекція 15. Закономірності взаємних перетворень оксидів азоту та їх переробки в кислоту .....	161
Лекція 16. Очищення викидного газу від оксидів азоту. Технологічні схеми і реактори виробництва нітратної кислоти .....	174
Лекція 17. Виробництво аміачної селітри: теоретичні основи.....	189
Лекція 18. Виробництво аміачної селітри: технологія і обладнання .....	200
Лекція 19. Синтез карбаміду .....	216
Лекція 20. Виробництво рідких добрив – аміачної води і карбамідо-аміачної суміші.....	229
Лекція 21. Синтез метанолу.....	248
Лекція 22. Електрохімічне виробництво водню .....	263
Лекція 23. Виробництво водню газифікацією вугілля .....	278
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ТА ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	291

## Лекція 1. Методи фіксації атмосферного азоту. Структура ПО «Азот»

*Роль азоту і його сполук у житті рослинного і тваринного світу. Властивості азоту, його застосування і сполуки. Історія і перспективи розвитку азотної промисловості. Сучасний стан виробництва сполук зв'язаного азоту в Україні. Структура ПО «Азот». Методи фіксації атмосферного азоту. Валентність і ступінь окиснення азоту в його сполуках.*

Загальновідомо, що в природі на сьогоднішній день існують два метода фіксації атмосферного азоту: біологічний і технічний.

Біологічна фіксація азоту атмосфери пов'язана з життєдіяльністю мікроорганізмів – бактерій, які знаходяться в ґрунті. Ще у ІХХ віці було встановлено, що ґрунт, який засіяний бобовими рослинами – горохом, виною, люпином, конюшиною, бобами, становиться більш родючим. Така дія бобових рослин пов'язана з тим, що на їх коріннях живуть бактерії, які безперервно засвоюють азот із повітря. Наприклад, люцерна залишає в ґрунті до 70 кг азоту на 1 гектарі. Бактерії, які живуть в симбіозі з корінням бобових рослин, споживають сік рослин, поглинають азот повітря і переробляють його в форму, яка доступна для опанування її рослинами.

Зв'язаний азот надходить в ґрунт також з атмосферними опадами у вигляді азотної і азотистої кислот, які утворюються із повітря при електричних розрядах. Кількість зв'язаного азоту, який вноситься в ґрунт з опадами складає від 4 до 15 кг на 1 га в рік. Потреба сільського господарства в азотних добривах постійно збільшується. Замість 30-50 кг азотних добрив, які вносяться в середньому в теперішній час на 1 га ґрунту під технічні культури, вчені агрохіміки вважають необхідним довести норму внесення в ґрунт азотних добрив до 200–450 кг на 1 га.

Технічний метод фіксації атмосферного азоту найбільше розповсюджений у всьому світі. Промислове значення мають процеси отримання зв'язаного азоту через оксид азоту (II), ціанамід кальцію та аміак:





Перша реакція перебігає з великим ендотермічним ефектом (єдина реакція за участі кисню), реалізується в електричній дузі і вимагає значних енерговитрат. В 1902 році біля Ніагарського водоспаду був споруджений завод для фіксації атмосферного азоту за допомогою електричної дуги, яка утворювалась при пропусканні між електродами електричного струму напругою 8000 вольт і силою 0,75 ампер в печі конструкції Бредлея і Ловджоя. Але через те, що конструкція печі, в якій розміщалося 185 дугових контактів, була недосконалою, а також великих витрат електроенергії цей завод у 1904 році був закритий. Дуговий спосіб розвивався аж до 1929 р., потім він був витиснутий іншими більш економічними технологіями.

Друга реакція має обмежене промислове застосування з тієї ж причини – надто великі енергетичні витрати, в тому числі на виробництво карбиду. Починаючи з 1906 р., метод фіксації атмосферного азоту через ціанамід кальцію став широко розповсюджуватися в багатьох країнах світу, оскільки він виявився в три-чотири рази дешевше ніж дуговий метод. Якщо витрати енергії на 1 т зв'язаного азоту дуговим методом складали 70 тис. кВт·год. (або, по еквіваленту, 64 т вугілля), то на отримання такої ж кількості зв'язаного азоту ціанамідним методом (враховуючи і виробництво для цього процесу карбиду кальцію) витрачалось всього лише 15 тис. кВт·год. енергії, або 13,5 т вугілля.

Ціанамід кальцію застосовується також в якості дефоліанту – хімічні сполуки, які спричиняють опадання листя з рослин (наприклад, кущів бавовни для полегшення збору врожаю машинами). На відміну від гербіцидів дефоліанти не вбивають рослину, а пригнічують її через втрату фотосинтезуючих елементів рослини – листків.

Дослідження Ф. Габера і В. Нернста, які вони провели в 1904-1907 рр., дозволили встановити більш точні значення констант рівноваги реакції синтезу аміаку. Виходячи із принципу Ле-Шательє про зміщення рівноваги реакцій під дією зовнішнього впливу, був зроблений висновок про можливість синтезу

аміаку під високим тиском. В результаті цих досліджень Ф. Габер і К. Бош розробили замкнуту циркуляційну систему синтезу аміаку, пізніше А. Мітташ і Ф. Габер запропонували активні каталізатори для цього процесу. Перша промислова установка синтезу аміаку по методу Ф. Габера і К. Боша була введена в експлуатацію у 1913 р. У 1918 Ф. Габер і співавтори отримали за цю розробку нобелівську премію. Отже, з початку ХХ сторіччя зв'язування азоту з отриманням аміаку набуло загально світових масштабів.

Процеси деіндустріалізації оминули галузь виробництво азотних сполук, яка залишається лідером хімічної індустрії України. У виробництві продуктів зв'язаного азоту застосовуються низькі температури (для розділення газових сумішей), мембранні технології, високоактивні каталізатори, високі температури і тиски. У виробництвах сполук азоту використовуються дуже потужні і сучасні контактні апарати, абсорбційні і ректифікаційні колони, компресори, холодильне обладнання, високотемпературні печі. Додамо про потенційну небезпеку, пов'язану з використанням отруйних, вибухових і горючих сумішей. Це вимагає від персоналу високої кваліфікації і дисципліни праці при обслуговуванні таких складних об'єктів.

За оцінками аналітиків потреби українського ринку складають 4 млн. тон азотних добрив на рік. Українська хімічна промисловість здатна виробляти 7,5 млн. тон добрив на рік. З них – 4 млн. тон можуть виробляти три приватні заводи Ostchem – Черкаський «Азот», «РІВНЕАЗОТ» і Северодонецький «Азот». При цьому четвертий завод Горлівський «Стирол» знаходиться на непідконтрольній території. Ще 3,5 млн. тон – державний Одеський припортовий завод і приватний «ДніпроАзот». Для рентабельного виробництва азотних добрив необхідною умовою є дешевий природний газ. В Україні вартість природного газу для підприємств у квітні 2018 р. складала \$330 за тисячу кубів з ПДВ, а в РФ – близько \$100 за тисячу кубів. Таким чином, собівартість сировини для виробництва аміаку в Україні в три рази дорожче, ніж в РФ. Зауважимо, що частка газу в собівартості добрив складає близько

70 %, аміаку – близько 60 %. Отже, перспективи виробництва азотних добрив в Україні тісно пов'язані з необхідністю збільшення обсягів власного дешевого природного газу і з введенням антидемпінгових заходів відносно російського імпорту азотних добрив.

### **Структура ПО «Азот» (типовий приклад Сєверодонецький ПО «Азот»)**

**1 Виробництво аміаку  $\text{NH}_3$ .** Сировина: природний газ (метан), повітря, вода. Продукти: аміак, продувний газ і вуглекислий газ.

Стадії виробництва:

- компресія природного газу і повітря;
- каталітичне гідрування органічних сполук сірки до сірководню;
- адсорбція сірководню оксидом цинку;
- парова каталітична конверсія природного газу;
- пароповітряна каталітична конверсія метану;
- абсорбційне очищення конвертованого газу від  $\text{CO}_2$ ;
- тонке каталітичне очищення технологічного газу від  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$ ;
- синтез аміаку – взаємодія азоту і водню на залізному каталізаторі;
- двоступенева конденсація аміаку;
- утилізація продувного газу.

**2 Виробництво нітратної (азотної) кислоти  $\text{HNO}_3$ .** Сировина: аміак, повітря, вода. Продукти: кислота і викидний газ.

Стадії виробництва:

- каталітичне окиснення аміаку до оксиду азоту (II);
- гомогенне окиснення  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$ ;
- хемосорбція  $\text{NO}_2$  водою;
- каталітичне очищення викидного газу від оксидів азоту.

**3 Виробництво аміачної селітри  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .** Сировина: аміак і азотна кислота. Продукти: нітрат амонію і викидний газ.

Стадії виробництва:

- нейтралізація кислоти аміаком;
- концентрування розчину селітри;

- грануляція плаву селітри, охолодження і пакування;
- очищення викидного газу.

**4 Виробництво карбаміду  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (сечовина).** Сировина: аміак і вуглекислий газ. Продукти: карбамід і викидний газ.

Стадії виробництва:

- компресія рідкого аміаку і газу  $\text{CO}_2$ ;
- синтез карбаміду  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ;
- ректифікація розчину;
- упарювання розчину;
- грануляція плаву, охолодження і пакування.

**5 Виробництво аміачної води  $\text{NH}_4\text{OH}$ .** Сировина: аміак і вода. Продукти: 20-25% розчин аміачної води.

**6 Цех розділення повітря.** Продукти: кисень, азот і аргон.

**7 Виробництво метанолу.** Сировина: природний газ (метан), повітря, вода. Продукти: метанол, продувний газ.

Стадії виробництва:

- компресія природного газу і  $\text{CO}_2$ ;
- каталітичне гідрування органічних сполук сірки до сірководню;
- адсорбція сірководню оксидом цинку;
- паро-вуглекислотна каталітична конверсія природного газу;
- синтез метанолу – взаємодія  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  і водню на каталізаторі;
- одноступенева конденсація метанолу-сирцю;
- ректифікація метанолу-сирцю.

**8 Допоміжні виробництва.** Цех підготовки води, цехи з виробництва каталізаторів, цех регенерації олив, структури водоочищення тощо.

Відмітимо велику роль наукової школи академіка Атрощенко В.І. (Харківський політехнічний інститут) в розробці теорії і практики виробництв сполук азоту та виданні посібників і підручників. Інженер Северодонецького ПО «Азот», випускник аспірантури ХПІ, доцент Жидков Б.А. впровадив на нашій кафедрі викладання технології зв'язаного азоту на сучасному рівні.

## Лекція 2. Фізико-хімічні основи розділення повітря

*Методи концентрування газових сумішей. Методи одержання низьких температур. S-T діаграми і зображення на них процесів стиснення ізотермічного, адіабатичного і неадіабатичного, випаровування, конденсації, дроселювання, детандування, охолодження, нагрівання. Закономірності дроселювання і детандування повітря.*

Виробництво кисню, азоту, аргону і рідких газів, переробка коксового газу, охолодження продуктів у промислових чи домашніх холодильниках вимагають отримання низьких температур. Існують для цього три основних методи: випаровування низькокиплячих рідин (аміак, фреон та його аналоги), ізоентальпійне розширення (дроселювання) стиснутого газу, ізоентропійне розширення (детандування) стиснутого газу.

Для процесів у металургійній, хімічній, нафтопереробній промисловості необхідна значна кількість чистого азоту і технологічного кисню. Останній також широко застосовується у медицині. Отримати ці продукти можна:

- послідовною конденсацією компонентів газової суміші (приклад: переробка коксового газу);
- ректифікацією попередньо зрідженого повітря (приклад: розділення повітря);
- селективною адсорбцією компонентів суміші (приклад: отримання кисню в концентраторах для лікування хворих на ковід);
- селективним мембранним розділенням газової суміші (приклад: отримання водню з продувного газу синтеза аміаку).

Азот і кисень у промислових масштабах одержують методом зрідження повітря і його наступної ректифікації. Разом з цим при ректифікації повітря можуть бути виділені аргон, криптоно-ксенонова фракція і неон-гелієва суміш.

У 1895 році К. Лінде побудував першу установку для зрідження повітря,

дія якої була основана на використанні ефекту ізоентальпійного розширення (дроселювання) і регенерації теплоти в теплообміннику з протитечією. Широке застосування газоподібного технологічного кисню (95-97 %-го) у хімічній та металургійній промисловості, технічного кисню (99,5 %-го) для зварювальних робіт, рідкого кисню в авіації й ракетній техніці, чистого азоту (99,998 %-го) для синтезу аміаку, виробництва етилену, азотних добрив, пропілену, криптону, ксенону та неону в ламповій та електронній промисловості. Це все призведе до широкого розвитку будівництва великих установок для розділення повітря.

Академік П.Л. Капіца із співробітниками виконав у 1937-1939 роках роботи зі створення вискоефективного турбодетандеру, які дозволили побудувати потужні установки розділення повітря, котрі працюють за циклом низького тиску (цикл Капіци).

В основі роботи кріогенних установок розділення повітря лежить метод низькотемпературної ректифікації, що базується на різниці температур кипіння компонентів повітря і відмінності складів рівноважних рідких і парових сумішей. У процесі розділення повітря при кріогенних температурах між рідкою і паровою фазами, що складаються з компонентів повітря, здійснюється масо- і теплообмін. В результаті парова фаза збагачується низькокиплячим компонентом (компонент, який має більш низьку температуру кипіння) – азотом, а рідка – висококиплячим компонентом – киснем. Таким чином, піднімаючись по ректифікаційній колоні вгору, пар збагачується низькокиплячим компонентом – азотом, а стікає вниз рідина, що насичується висококиплячим компонентом – киснем.

*Переваги.* Кріогенний метод - єдиний метод, який забезпечує високу чистоту продуктів розділення (завдяки значній різниці температур кипіння), що важливо, при високому коефіцієнті вилучення, і будь-якій кількості продукту, що зумовлює високу економічність. При цьому метод дозволяє одночасно отримувати кілька продуктів розділення та отримувати продукти, як у вигляді газу, так і у вигляді рідини. Таким чином, кріогенна технологія забезпечує більш високу гнучкість технології.

*Недоліки.* До недоліків криогенних установок можна віднести більш тривалий, порівняно з адсорбційними і мембранними установками, пусковий період – поступового охолодження установки. В силу чого даний метод доцільно застосовувати для стаціонарних комплексів великої продуктивності з тривалим періодом безперервної роботи. Саме такі установки працюють у хімічній та металургійній галузях.

### T-S-діаграми

Для кращого розуміння процесів, що відбуваються при отриманні низьких температур, розглянемо наступні положення. На рисунку 2.1 надано S-T діаграма повітря, що слугуватиме для зображення процесів стиснення ізотермічного, адіабатичного і неадіабатичного, випаровування, конденсації, дроселювання, детандування, охолодження, нагрівання.

1. Стиснення ізотермічне. Від лінії ізобари 0,1 МПа стиснення відображається прямою горизонтальною лінією (ізотерма 190 К) вліво до точки на ізобарі 5 МПа (50 атм). Змінюється при цьому ентальпія від 400 до 370 кДж/кг.
2. Стиснення адіабатичне. Від лінії ізобари 0,1 МПа стиснення відображається прямою вертикальною лінією (ізоентропійний процес) до точки на ізобарі 0,6 МПа (6 атм). Змінюється при цьому температура від 190 К до приблизно 300 К. Одразу відмітимо, що адіабатичне розширення (детандування) перебігає в зворотному напрямку з пониженням температури на 110 градусів (зміна однакова у К і  $^{\circ}\text{C}$ ) до 190 К.
3. Стиснення неадіабатичне – з теплообміном з довкіллям. При стисненні кінцева температура буде меншою зі зменшенням ентропії – відхилення прямої вліво. При детандуванні – навпаки, кінцева температура буде більшою і ентропія збільшиться.

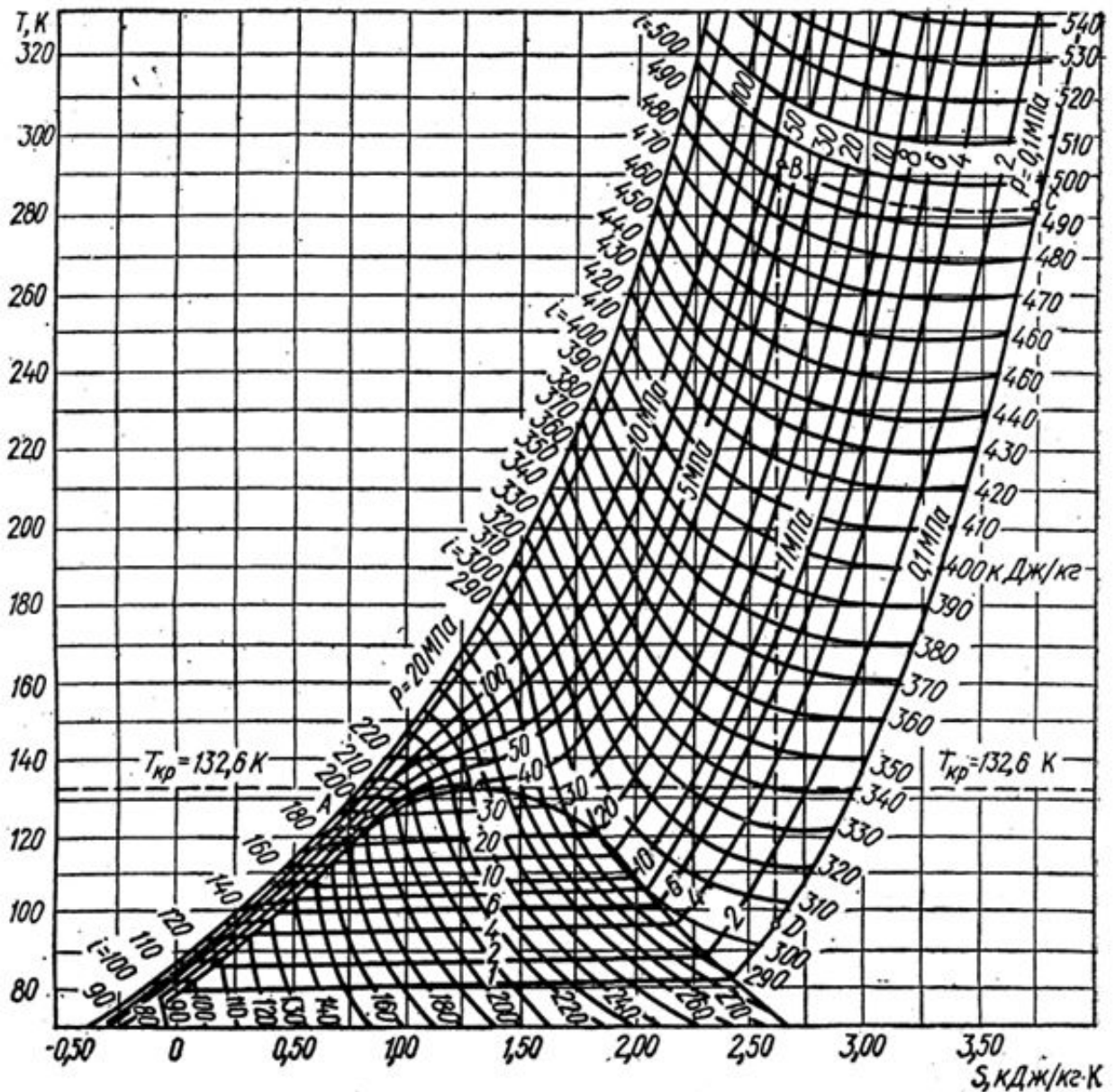


Рисунок 2.1 – Діаграма  $T-S$  для повітря [1, 7].

4. Випаровування і конденсація відбуваються при постійній температурі для індивідуальних газів – горизонтальна пряма, при цьому конденсація може відбуватися тільки за температури нижче критичної (132,6 К). При тиску 0,1 МПа і температурі 81 К при відводі теплоти (підвід холоду) починається конденсація (точка з ентальпією 290 кДж/кг) і закінчується (рух наліво) у точці з ентальпією 100 кДж/кг. Випаровування відбувається у зворотному напрямку. Теплота конденсації (екзотермічний процес) дорівнює різниці ентальпій пари і рідини:  $Q_{\text{конд(вип.)}} = 290 - 100 = 190$  кДж/кг. Точна така ж теплота

випаровування (ендотермічний процес), але зі знаком мінус. Повітря є сумішшю газів, тому температура конденсації (випаровування) дещо змінюється – пряма не є горизонтальною.

Зверніть увагу на те, що з підвищенням тиску теплота фазового переходу зменшується, а в критичній точці дорівнює 0.

5. Дроселювання – ізоентальпійний процес розширення, що супроводжується зниженням температури. Від точки з тиском 5 МПа і температурі 210 К дроселювання (ентальпія  $i=400$  кДж/кг) до 0,1 МПа зменшує температуру до 190 К. Чим більше різниця тисків, тим більше охолодження (різниця температур).

Дроселювання рідини призводить до зменшення її температури, але і появи певної кількості пари. Дроселювання з точки  $P=4$  МПа (40 атм), ентальпія  $i=180$ , температура  $T=120$  К до  $P=0,1$  МПа. Отримаємо температуру  $T=80$  К і майже 50% пари.

6. Охолодження і нагрівання газу відбувається (п. 2) при детандуванні і стисненні, відповідно. Дроселювання (п. 5) супроводжується охолодженням газу. Нагрівання і охолодження може відбуватися ізобарично при підводі і відводі теплоти з застосуванням теплоносіїв (пара, вода, розсіл тощо), відповідно, – рух по ізобарі у відповідному напрямку.

Головний висновок – при детандуванні (розширення з виконанням корисної роботи) зниження температури газу значно більше, ніж при дроселюванні при однакових стартових умовах.

Далі по тексту в деталях розглядаються положення вище наведених пунктів 1-6.

При охолодженні газу (перегрітої пари) від нього спочатку віднімається теплота перегріву і газ перетворюється на суху насичену пару. При подальшому охолодженні від газу віднімається додаткова кількість теплоти (теплота конденсації) і суха насичена пара перетворюється в пару вологу, в якій вміщуються крапельки рідини. Коли теплота конденсації буде повністю

відведена, весь вологий пар перетвориться в рідину. Якщо тепер почати знову нагрівати одержану рідину, то вона знову перетвориться в газ, і пройде при цьому ті ж проміжні стани вологого і сухого насиченого пару. Щоб вся рідина випарувалась, до неї необхідно підвести кількість теплоти, рівну теплоті конденсації. Таким чином, зрідження газу і випаровування одержаної при цьому рідини, при умові відсутності втрат теплоти в навколишнє середовище, являються зворотними процесами.

Температура зрідження (випаровування) газу залежить від тиску. Чим менший тиск газу, тим нижча температура його зрідження. З підвищенням тиску температура зрідження газу підвищується. Однак для кожного газу існує визначена температура, вище якої цей газ не можна перетворити в рідину ні при якому, навіть дуже високому тиску. Ця температура називається критичною температурою газу, а відповідний їй тиск, при якому проходить зрідження газу, – критичним тиском.

Зрідження повітря при атмосферному тиску починається при мінус 191,8 °С (81,2 К) і закінчується при мінус 193,7 °С (79,3 К), так як повітря являє собою суміш азоту і кисню, які мають різні температури зрідження. На початку зрідження повітря кисень конденсується в більших кількостях, ніж азот, так як має більш високу температуру зрідження, що дорівнює 90 К. Тому температура зрідження повітря на початку процесу буде більш високою. При кінці зрідження в основному починається конденсація азоту, який має більш низьку температуру зрідження 77 К, і тому температура зрідження повітря також понижається.

Якщо повітря знаходиться при критичному тиску, тобто при 37,5 ата, то зрідження повітря почнеться уже при мінус 140,7 °С (132,3 К). При тиску нижче критичного, але вище атмосферного повітря буде зріджуватися в температурних межах від мінус 140,7 °С (132,3 К) до мінус 191,8 °С (81,2 К). При температурі вище критичної, тобто вище мінус 140, °С, повітря не можна перетворити в рідкий стан ні при якому (навіть дуже високому) тиску.

## Дроселювання повітря

Рівняння Клапейрона ( $pV = RT$ ) справедливо тільки для ідеальних газів, які не існують в природі. Об'єм реальних газів, особливо в умовах високого тиску і низької температури, зменшується при стисненні більше або менше, чим це виходить з рівняння Клапейрона.

Рівняння Клапейрона для 1 кг *реального* газу має наступний вигляд:

$$pV = ZRT, \quad (2.1)$$

де  $Z$  – коефіцієнт стиснення.

Якщо коефіцієнт стиснення при даній температурі і тиску менше одиниці, то такий газ стискається в більшій степені, ніж ідеальний газ, і навпаки, якщо  $Z > 1$ , газ стискається в меншій степені, ніж це виходить із рівняння Клапейрона. Для ідеального газу коефіцієнт стиснення  $Z = 1$ .

При дроселюванні газу в момент проходження його через розширювальний вентиль відбувається пониження тиску і розширення газу. Температура ідеального газу залишається сталою, але для всіх реальних газів при дроселюванні температура змінюється. Дане явище притаманне реальним газам більшій або меншій стисливості в порівнянні з ідеальним газом. Це явище було вперше встановлено англійськими вченими Джоулем і Томсоном (Кельвіном) в 1852 р. і з тих пір відоме в фізиці під назвою ефекту Джоуля-Томсона.

При дроселюванні реальний газ здійснює два види роботи: зовнішню і внутрішню. Зовнішня робота полягає в переміщенні деякого об'єму газу при тому тиску, який має місце після дроселя, а внутрішня – в подоланні сил взаємного тяжіння між молекулами газу в процесі його розширення, оскільки в газі, що розширився, частинки будуть більш віддалені одна від другої, ніж у стисненого.

Зовнішня робота може бути як позитивною, так і негативною. Якщо реальний газ стискається сильніше, ніж це виходить з рівняння Клапейрона, зовнішня робота буде позитивною. В цьому випадку робота виробляється за

рахунок частини внутрішньої енергії газу, внаслідок чого буде проходити пониження його температури, тобто охолодження газу.

Якщо реальний газ стискається в меншій степені, ніж це виходить з рівняння Клапейрона, зовнішня робота буде негативною. В цьому випадку для її виробництва використовується частина роботи компресора і газ після дроселя нагрівається, так як ця надлишкова робота іде на збільшення внутрішньої енергії газу.

Внутрішня робота, яку виробляє газ при дроселюванні, завжди позитивна, тобто викликає охолодження газу.

Загальний ефект дроселювання для кожного реального газу визначається відношенням зовнішньої і внутрішньої роботи і залежить від початкових умов дроселювання (початкового тиску і температури газу), а також фізичної природи газу. Зовнішня робота для повітря, кисню, азоту в тих областях тисків і температур, при яких переважно проводиться дроселювання цих газів в установках глибокого холоду, позитивна і по своїй абсолютній величині незначна в порівнянні з внутрішньою роботою. Тому ці гази при дроселюванні завжди охолоджуються.

Фізична природа водню і гелію така, що сили взаємного тяжіння між їх молекулами незначні. Тому внутрішня робота дроселювання водню і гелію, яка витрачається на подолання міжмолекулярних сил зціплення, дуже мала в порівнянні з зовнішньою роботою. Крім цього, водень і гелій при стисненні стискаються в меншій степені, ніж це виходить з рівняння Клапейрона. Внаслідок цих властивостей зовнішня робота, яка здійснюється воднем при дроселюванні, негативна і при початковій температурі вище мінус 80 °С (193 К) перевищує внутрішню. В цих умовах водень при дроселюванні завжди нагрівається.

#### Детандування повітря

При розширенні газу з виробництвом зовнішньої роботи (що виражається в переміщенні поршня або обертанні робочого колеса турбіни детандеру) проходить значне пониження температури газу. В термодинаміці доведено, що

найбільше охолодження газу проходить тоді, коли здійснюється адіабатичний процес, тобто без підводу і відняття теплоти від робочого газу. На діаграмі T-S такий процес зображується вертикальною лінією – ізентропійний процес. В реальних умовах такий процес здійснити неможливо, оскільки не уникнути теплообміну газу зі стінками робочої машини, в якій проходить розширення газу. Чим ближче дійсний процес розширення газу до адіабатичного, тим вищий охолоджуючий ефект.

Для адіабатичного розширення ідеального газу абсолютні температури і тиски на початку і в кінці розширення газу зв'язані наступним співвідношенням:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}, \quad (2.2)$$

де  $\kappa$  – адіабатичний коефіцієнт,  $\kappa=1,4$  для повітря.

Треба розуміти, що при детандуванні  $P_1 > P_2$  і  $T_1 > T_2$ , а при стисненні – навпаки. В процесі розширення з віддачею зовнішньої роботи реальні гази завжди понижують свою температуру.

Відмітимо, що при стисненні (компресії) газу кінцева температура не має перевищувати певний ліміт, який визначається термічною стійкістю сталі і мастила. Ось чому при створенні високих тисків використовують багатоступеневі компресори, при цьому ступінь стиснення  $\alpha = P_2/P_1 = 3-4$ . Легко порахувати, що для підняття тиску з 0,1 до 4 МПа при  $\alpha = 3$  необхідно 4 ступені компресії (0,1 → 0,3 → 0,9 → 2,7 → 4). Звісно, між ступенями стиснення відбувається охолодження газової суміші.

### Лекція 3. Холодильні цикли

*Компресійні холодильні цикли – принцип дії, схема і зображення на діаграмі S-T, розрахунок холодопродуктивності. Цикли кріогенних установок високого тиску Лінде і низького тиску Капіци – принцип дії, схема і зображення на діаграмі S-T. Визначення холодопродуктивності, частки зрідженого газу і ккд циклу.*

#### Аміачна холодильна установка

Для охолодження і зрідження газів в техніці застосовуються холодильні цикли. Холодильним циклом називається замкнутий процес, який складається з процесів послідовного стиснення і розширення газу, які супроводжуються його нагріванням і охолодженням. На стиснення газу витрачається зовнішня механічна робота компресору, яка частково віддається назад при розширенні газу. В усякому холодильному циклі робота, яка витрачається, завжди більша, ніж та, яку ми отримуємо (ккд менше 1), так як відняття теплоти від тіла, яке охолоджується проходить на більш низькому температурному рівні, ніж передача його іншому тілу, яке являється холодильником. В термодинаміці доказано, що цей процес завжди зв'язаний з витратою роботи. Перенесення теплоти з одного температурного рівня на другий, більш високий, здійснюється в циклі за допомогою якого-небудь робочого газу. В циклах, які застосовуються для зрідження повітря, таким холодоагентом переважно являється це ж повітря. В якості допоміжних холодоагентів застосовуються також аміак і фреон. До речі, аміак і фреон, а також сучасні холодоагенти (замісники шкідливого для довкілля фреону) використовують у промислових і побутових холодильниках. Робота в холодильному циклі витрачається на стиснення холодоагенту в компресорі. Щоб холодильний цикл був замкнутий, необхідно збіг початкового і кінцевого стану газу в ньому. Для цього окремі процеси, із яких складається цикл, повинні протікати в визначеному порядку. Наприклад, після стиснення газу в компресорі і охолодження його в водяному холодильнику повинно проходити розширення газу, яке супроводжується пониженням його

температури, а потім – нагрівання газу в теплообміннику при постійному тиску до початкової температури.

Всі газорозділювальні цикли по способу охолодження можуть бути розділені на три основні категорії:

а) цикли із застосуванням ефекту дроселювання. До цієї категорії відносяться цикли з однократним дроселюванням, з двома тисками повітря, циркуляцією повітря середнього тиску і варіанти цих циклів з проміжним аміачним або фреоновим (фреон R12 діфтордіхлорметан замінено у сучасних холодильних установках на гази, що не впливають на озоновий шар атмосфери) охолодженням – наприклад, R600a ізобутан;

б) цикли з застосуванням адіабатного розширення і віддачею зовнішньої роботи, тобто цикли з розширенням газу в детандері;

в) комбіновані цикли з дроселюванням і розширенням газу в детандері.

Отже, отримання холоду відбувається наступними методами [1]:

- Випаровування низько киплячої рідини;
- Дроселювання стисненого газу;
- Детандування стисненого газу.

На наступному рисунку 3.1 надано схему аміачної холодильної установки. Якщо замінити холодильний агент – аміак на фреон (зараз заборонений) або на новітні агенти та водяне охолодження на повітряне, то отримаємо схему побутового холодильника.

Аміак газоподібний – суха пара (його параметри відповідають точці 2) стискається (в першому наближенні адіабатично) у компресорі К (його параметри відповідають точці 3). Стиснутий газ охолоджується у теплообміннику Т/О до точки 4 (початок конденсації), далі конденсується (його параметри відповідають точці 5) і розширяється через дросель ДР ((його параметри відповідають точці 6). Суміш пари і рідини поступає у випарник ИСП, де рідина випаровується, відбираючи теплоту від потоку G (продукти у домашньому холодильнику), який охолоджується від  $t_1$  до  $t_2$ .

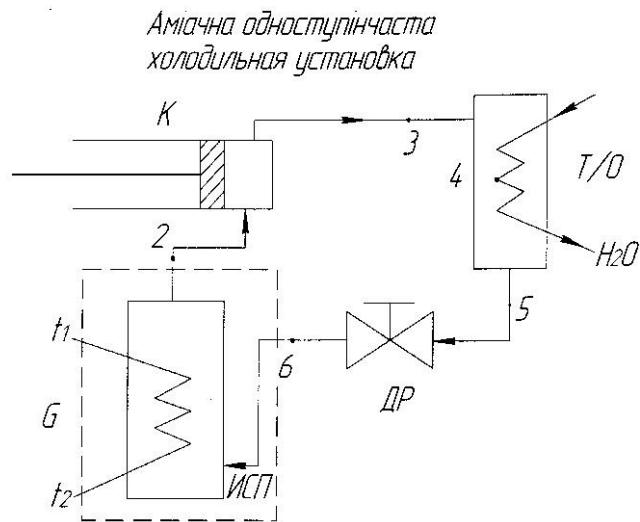


Рисунок 3.1 – Схема аміачного холодильного циклу [1].

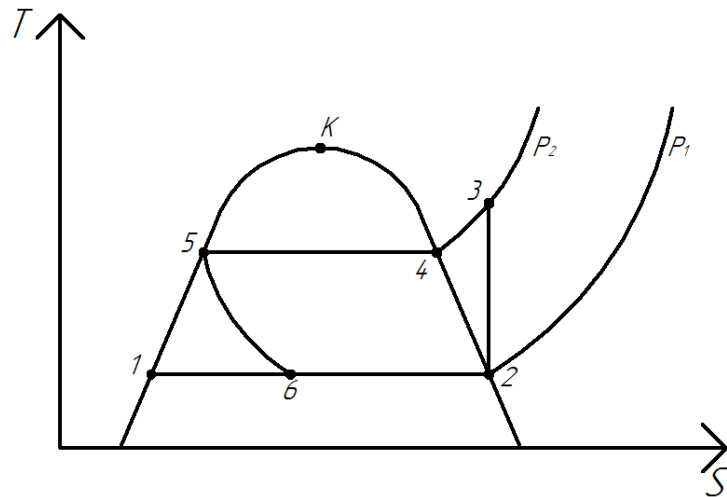


Рисунок 3.2 – Діаграма T-S для аміачного холодильного циклу [1].

Процеси, що відбуваються в аміачному холодильному циклі, надано на T-S діаграмі – рисунок 3.2. Номера точок відповідають рис. 3.1. Точка 1 характеризує стан рідкого аміаку, а точка 6 – відповідає суміші рідкого аміаку і його пари. Для прямокутного контуру - - - - рис. 3.1 складемо тепловий баланс (принцип чорної скриньки).

Прихід теплоти = витратам теплоти:

$$GNH_3 \cdot i_6 + G \cdot t_1 \cdot C_p = GNH_3 \cdot i_2 + G \cdot t_2 \cdot C_p$$

або

$$GNH_3 \cdot (i_2 - i_6) = G \cdot (t_1 - t_2) \cdot C_p$$

З останнього рівняння визначається витрату (кг/с) потоку на охолодження G при відомих витраті (кг/с) аміаку  $GNH_3$ , що циркулює, ентальпіях (див. S-T

діаграму) і теплоємності потоку на охолодження. Числове значення лівої або правої частин останнього рівняння дорівнює **холодопродуктивності** установки  $q$ , кДж/с. Розмірність теплоємності  $C_p$  – кДж/(кг·К), ентальпії  $i$  – кДж/кг.

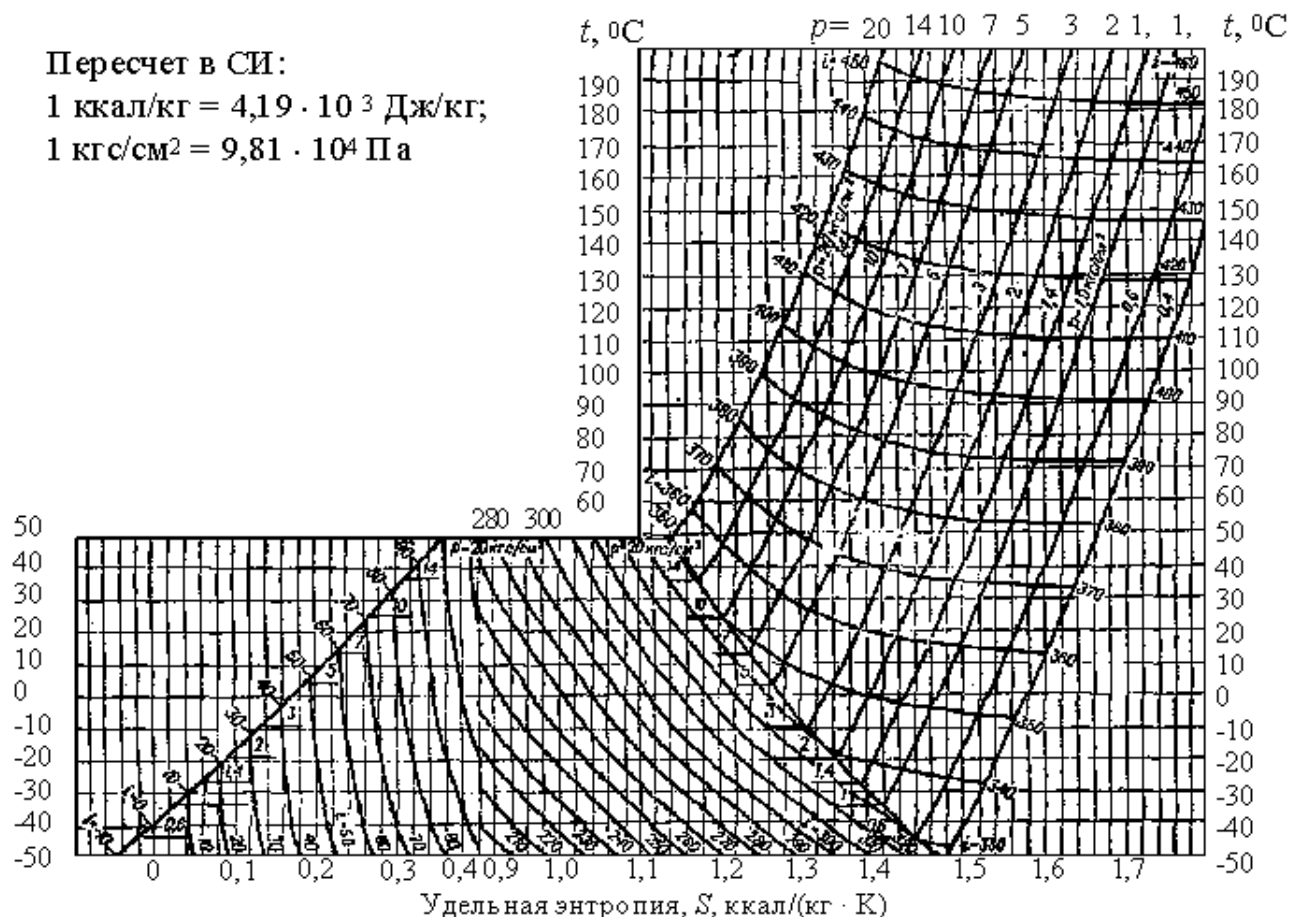


Рисунок 3.3 – T - S діаграма для аміаку [6].

Звертаємо увагу на те, що статті фізичної теплоти розраховані за 2 методами – через ентальпію і через використання теплоємності. У криогенній техніці прийнято використовувати поняття ентальпія, а в процесах зі звичайними або підвищеними температурами – теплоємність. Нагадаємо, що ентальпія – це іншими словами тепловміст і дорівнює  $i = C_p \cdot t$ . Зустрічається вираз  $i = C_p \cdot T$ , що змінює значення ентальпії, але не змінює **різницю** ентальпій.

При умові повітряного охолодження влітку (температура 25 °С) необхідний тиск, при якому почнеться конденсація аміаку за температури 25 °С, дорівнює десь 10 атм (кгс/см<sup>2</sup>) або 1 МПа.

Робота адіабатичного стиснення відомої витрати аміаку, кДж/с (кВт):

$$L_{ad} = G_{NH_3} \cdot (i_3 - i_2),$$

що відповідає у даному випадку (враховуючи застосовані розмірності) потужності компресору аміаку  $N$ .

*Холодильний коефіцієнт* – безрозмірна величина (зазвичай більше одиниці), що характеризує енергетичну ефективність роботи холодильної машини. Він дорівнює відношенню холодопродуктивності до кількості енергії (роботи), витраченої в одиницю часу на здійснення холодильного циклу:

$$\epsilon = q / L_{ad}.$$

### Цикл Лінде із дроселюванням

На наступному рисунку 3.4 надано зображення циклу Лінде. Вихідне повітря у кількості 1 кг поступає у багатоступеневий поршневий компресор  $K$ , де стискається до тиску порядку 20 МПа. Умовно показано одна ступінь стискання. Стиснутий газ охолоджується у холодильнику  $XK$  до температури вихідного повітря, що визначається температурою довкілля, тобто умовно реалізується ізотермічне стискання. Далі повітря поступає у теплообмінник  $T/O$ , де охолоджується зворотним потоком повітря. Процес поступового охолодження повітря в простому циклі з дроселюванням зображено на рис. 3.4. Охолоджений газ розширяється у дроселі  $DP$ , при цьому зменшується його температура до температури конденсації. У сепараторі  $C$  відділяється рідка фаза у кількості  $\beta$  кг. Зворотний потік повітря у кількості  $1 - \beta$  кг віддає холод у  $T/O$  і викидається у повітря з параметрами точки 1. При пуску такої холодильної установки охолодження повітря до температури, яка відповідає початку його зрідження, проходить не зразу, а поступово.

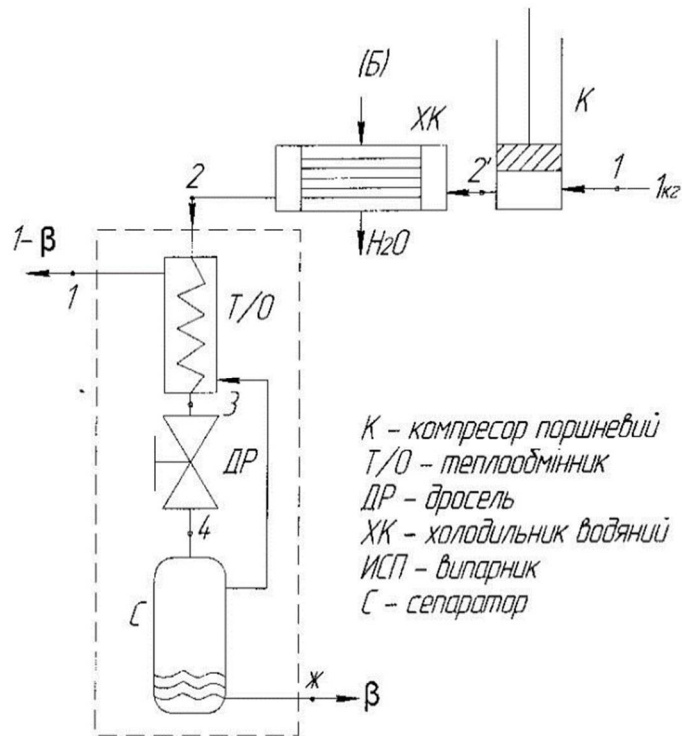


Рисунок 3.4 – Схема циклу Лінде з дроселюванням [1].

Схематичне зображення цього поступового процесу охолодження повітря на діаграмі T-S подано на рисунку 3.5. Стиснуте по ізотермі АВ повітря при дроселюванні охолоджується по лінії В-1 і понижує свою температуру на величину  $\Delta T_1$ . Це холодне повітря проходить через теплообмінник і охолоджує стиснуте повітря, яке поступає назустріч йому і понижує його температуру на величину  $\Delta T_1'$ . Величина  $\Delta T_1'$  завжди буде менше  $\Delta T_1$ , так як теплоємність стиснутого повітря більше, ніж теплоємність зворотного потоку повітря, яке має більш низький тиск. Охоложене на величину  $\Delta T_1'$  стиснуте повітря із точки 1 дроселюється по лінії 1-2, понижаючи при цьому свою температуру на величину  $\Delta T_2$ . Проходячи по теплообміннику в зворотному напрямку, воно зменшить температуру стиснутого повітря на величину  $\Delta T_2'$ , а те, розширившись по лінії П-3, зменшить додатково свою температуру на величину  $\Delta T_3$  і т. д. Поступово стиснуте повітря охолідиться до температури в точці VIII, близької до температури його кипіння при атмосферному тиску, і при дроселюванні по лінії VIII-9 майже повністю перетвориться в рідину в точці 9.

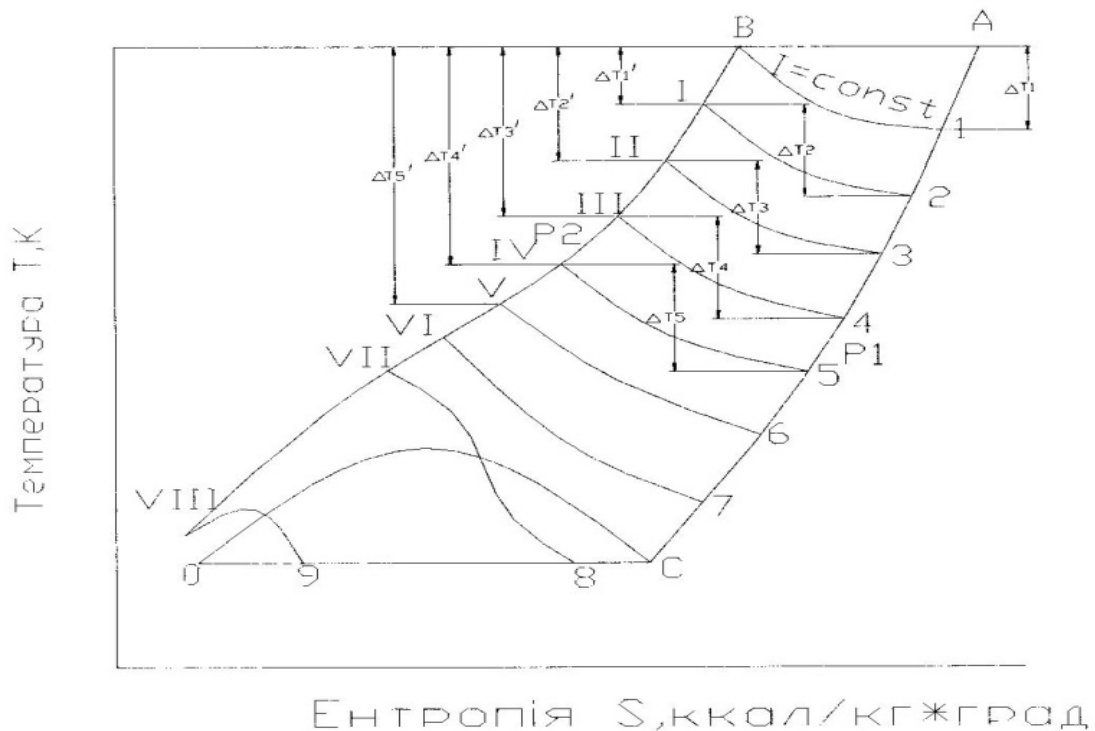


Рисунок 3.5 – Зображення на діаграмі T-S процесу поступового охолодження повітря в простому циклі з дроселюванням [1].

Вернемося тепер до більш детального розгляду процесу, що встановився, з дроселюванням по діаграмі T-S (рисунок 3.5). Стиснення повітря в компресорі з тиску  $p_1$  до тиску  $p_2$  проходить по лінії 1-2'. Теплота стиснення, яка відповідає різниці тепловмістів (ентальпій) повітря в точках 2' і 2, передається охолоджуючій воді холодильників компресора. Приймається, що повітря після холодильника має ту ж температуру, що і до стиснення в точці 1. Тому можна рахувати, що стиснення повітря проходить по ізотермі 1-2, і  $T_2=T_1$ . Із точки 2 стиснуте до тиску  $p_2$  повітря проходить теплообмінник T/O, де його температура при постійному тиску  $p_2=const$  знижується до  $T_3$ . Цей процес протікає по ізобарі 2-3. З тиском  $p_2$  і температурою  $T_3$  повітря поступає до дросельного вентиля ДР. Процес дроселювання проходить, як вказувалось, при постійному тепловмісті (ентальпії), тобто по лінії 3-4, на якій  $i=const$ . Дроселювання закінчується в точці 4. Чим ближче точка 4 лежить до точки 0, тим більше частка рідини.

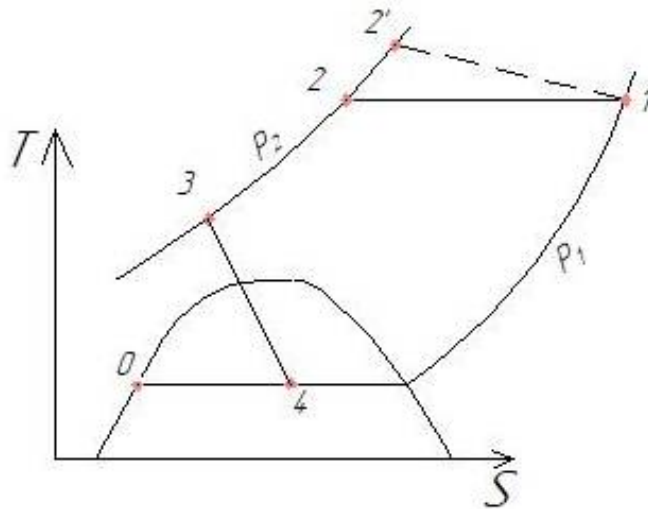


Рисунок 3.6 – T-S діаграма циклу Лінде з дроселюванням [1].

Цикл з дроселюванням знайшов широке застосування в холодильних процесах кисневих і азотних установок з причини крайньої простоти.

Недоліком циклу з дроселюванням являється відносно висока питома витрата енергії, а також необхідність застосування повітря високого тиску. Тому цикл застосовується переважно в установках малої і середньої продуктивності для одержання газоподібного кисню. В цих установках холодильний цикл з дроселюванням служить для покриття втрат холоду при ректифікації зрідженого повітря. Недоліком також є менша холодопродуктивність в порівнянні з циклами, які мають аміачний або фреоновий холодильник, також така схема не дозволяє одержувати рідкі продукти розділення повітря. Як наслідок рентабельність такої схеми найменша серед схем розділення повітря.

Для підвищення холодопродуктивності і економічності циклу з дроселюванням застосовують більш дешеве попереднє аміачне охолодження стиснутого повітря перед теплообмінником Т/О. Це приблизно в два рази покращує показники холодильного циклу з дроселюванням.

Складемо тепловий баланс на 1 кг повітря для контуру - - - - рис. 3.4 (принцип чорної скриньки) [1].

$$i_2 = i_1 \cdot (1 - \beta) + i_r \cdot \beta,$$

де  $i_r$  – ентальпія рідини (відповідає точці 0 на рис. 3.6).

Звідки теоретична частка зрідженого повітря:

$$\beta = (i_1 - i_2) / (i_1 - i_r).$$

Вираз  $q = i_1 - i_2$  – називається холодопродуктивністю.

Теоретична робота ізотермічного стиснення 1 кг газу, кДж/кг:

$$L = R \cdot T_1 \cdot \ln(P_2/P_1),$$

де  $R$  – газова стала, кДж/(кг·К) – не плутати з  $R = 8,31$  з розмірністю кДж/(кмоль·К). Зв'язок обох сталих – через молярну масу газу;

$T_1$  – температура на вході в компресор, К;

$P_2, P_1$  – тиск газу на виході і вході компресора, будь яка розмірність.

*Увага! Тиск повітря на всмоктуванні  $P_1 = 0,1$  МПа. Це важливо пам'ятати при рішенні завдань практикуму.*

Теоретичний ккд установки:

$$\eta = q / L.$$

На практиці мають місце втрати холоду через ізоляцію у доквіллія та через, так звану, недорекуперацію, що зменшує холодопродуктивність  $q$ . Недорекуперація пов'язана з тим, що у теплообміннику Т/О не повністю використовується холод викидного повітря – його температура менше на кілька градусів в порівнянні з вхідним потоком. Додамо, що робота ізотермічного стиснення буде більшою за теоретичну – ккд компресору менше 1. Таким чином практично зменшуються холодопродуктивність, частка зрідженого повітря і ккд циклу.

Втрати холоду і недорекуперація, кДж/кг, є довідковими величинами, які враховуються для практичних розрахунків.

### Цикл низького тиску з турбодетандером

Холодильний цикл, розроблений академіком П.Л. Капіци, також оснований на розширенні повітря з віддачею зовнішньої роботи. Відмінністю циклу П.Л. Капіци від інших циклів з детандером (насамперед поршневих) є

застосування більш низьких тисків повітря, яке поступає в турбодетандер. Основою цього циклу являється застосування повітря низького тиску і одержання необхідного холоду тільки за рахунок розширення цього повітря в повітряній турбіні, яку називають турбодетандер, з виробництвом зовнішньої роботи.

Використання для стиснення і розширення повітря турбомашин з високим к.к.д. дозволяє будувати установки для одержання великих кількостей рідкого повітря, рідкого азоту або рідкого кисню значно більшої продуктивності, ніж при використанні поршневих машин. В циклі низького тиску значно спрощується технологічна схема, полегшується обслуговування, підвищується надійність роботи і вибухонебезпечність установки. Тому цикл низького тиску знаходить застосування в крупних установках для розділення і зрідження газів.

На рисунку 3.7 надано схема циклу Капіці. Вихідне повітря у кількості 1 кг поступає у турбокомпресор ТК, де стискається до тиску порядку 0,6 МПа. Стиснутий газ охолоджується водою у холодильнику ХК до температури вихідного повітря, що визначається температурою довкілля, тобто умовно реалізується ізотермічне стискання.

Далі повітря поступає у теплообмінник Т/О, де охолоджується зворотним потоком повітря. Охолоджений газ з параметрами точки 3 ділиться на два потоки: один у кількості  $M=0,95-0,96$  кг розширяється у турбодетандері ТД, при цьому зменшується його температура. Підкреслимо, що при детандуванні не має бути конденсації у самій машині для запобігання механічних пошкоджень внаслідок ударів крапель рідини о корпус і лопатки робочого колеса. Далі цей потік поступає у трубний простір конденсатору К-Р. Другий потік у кількості  $1-M$  поступає у міжтрубний простір конденсатору К-Р, де конденсується завдяки холодним потокам після турбодетандеру і сепаратору С. Зріджене повітря подається на дросель ДР, де зменшується тиск до практично атмосферного. Нагадаємо, що при дроселюванні частина рідини випаровується.

У сепараторі С відділяється рідка фаза у кількості  $\beta$  кг. Зворотний потік повітря у кількості  $1-\beta$  кг (разом з потоком 1-М) віддає холод у Т/О і викидається у повітря з параметрами точки 1 – параметрами вихідного повітря.

На діаграмі Т-S (рисунок 3.8) ізотермічне стиснення повітря до  $p_2=6-7$  атм зображується горизонтальною лінією 1-2; охолодження в Т/О (регенератор) до стану 3 – ізобарою 2-3, яка відповідає тиску  $p_2$ . По лінії 3-6 проходить розширення повітря до тиску  $p_1 = 1$  атм в турбодетандері, причому лінія 3-6 відповідає адіабатичному процесу розширення. Підкреслимо, що при детандуванні не має бути конденсації у самій машині для запобігання механічних пошкоджень внаслідок ударів крапель рідини о корпус і лопатки робочого колеса – точка 6 має бути *правіше* рівноважної лінії. Конденсація частини повітря, що не проходила через турбодетандер, протікає по лінії 3-4. Лінія постійної ентальпії 4-5 відповідає процесу дроселювання повітря, зрідженого в конденсаторі. Пара рідкого повітря, що утворилася при дроселюванні змішується з потоком повітря із турбодетандера і через трубки конденсатора поступають в Т/О (регенератор), охолоджуючи його насадку і при цьому самі нагріваються до початкової температури  $T_1$  по лінії 5-6-1 постійного тиску  $p_1$ .

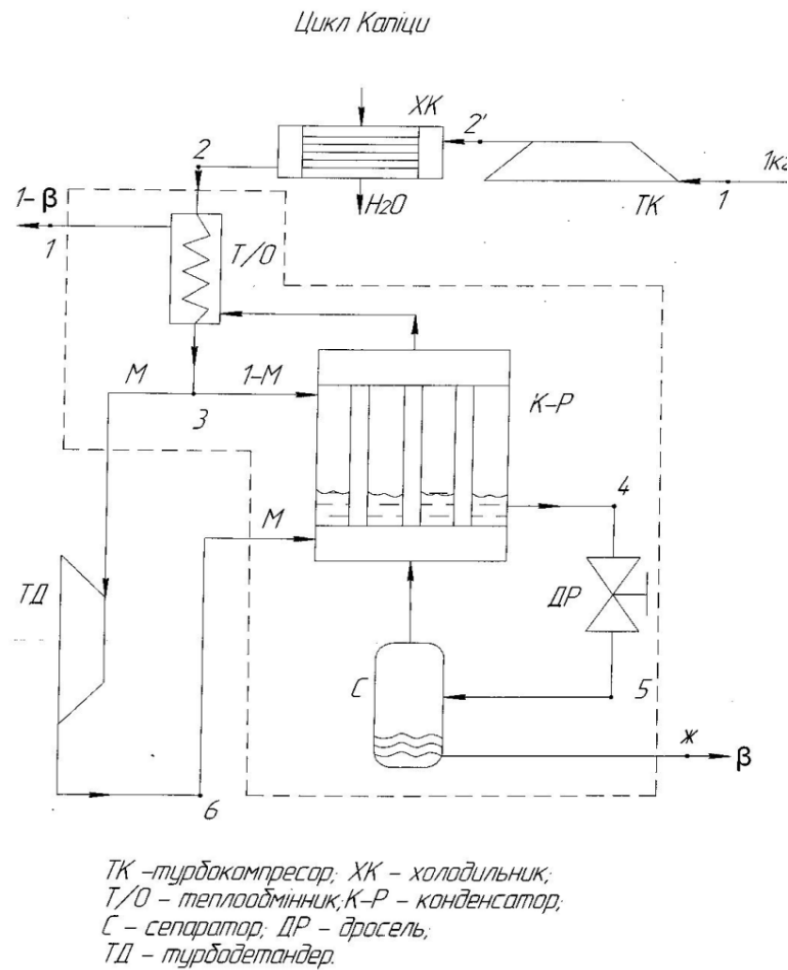


Рисунок 3.7 – Схема холодильного циклу низького тиску [1].

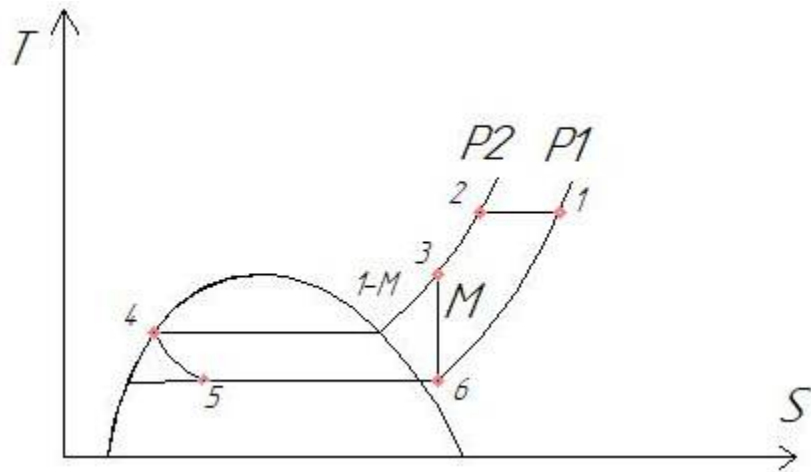


Рисунок 3.8 – T-S діаграма холодильного циклу низького тиску [1].

Складемо тепловий баланс на 1 кг повітря для контуру - - - (принцип чорної скриньки). Врахуємо 2 потоки входу і 2 потоки виходу:

$$i_2 + M \cdot i_6 = i_1 \cdot (1 - \beta) + i_r \cdot \beta + M \cdot i_3,$$

де  $i_r$  – ентальпія рідини за тиску  $P_1$  (відповідає точці лівіше т.5 і нижче т.4 – для прикладу, точка 0 на рис. 3.6).

Звідки теоретична частка зрідженого повітря:

$$\beta = [(i_1 - i_2) + M \cdot (i_3 - i_6)] / (i_1 - i_r).$$

Вираз  $q = i_1 - i_2 + M \cdot (i_3 - i_6)$  – називається холодопродуктивністю циклу Капіці.

На практиці мають місце втрати холоду через ізоляцію у доквілля та через так звану недорекуперацію, що зменшують холодопродуктивність  $q$ . Недорекуперація пов'язана з тим, що у теплообміннику Т/О не повністю використовується холод викидного повітря – його температура менше на кілька градусів в порівнянні з вхідним потоком. Додамо, що практична робота ізотермічного стиснення буде більшою за теоретичну – ккд компресору менше 1. Таким чином практично зменшуються холодопродуктивність, частка зрідженого повітря і ккд циклу.

Втрати холоду і недорекуперація, кДж/кг, є довідковими величинами, які враховуються для практичних розрахунків.

Важливо зрозуміти, чому детандування – це розширення газу з виконанням корисної роботи. Справа у тому, що турбокомпресор і турбодетандер знаходяться конструктивно на одній вісі (валу) – на рисунках вони рознесені. Отже, турбодетандер сприяє зменшенню витрати електроенергії, що витрачається електромотором (на рисунках не показано) для приводу у дію турбокомпресору. Теоретична робота ізотермічного стиснення 1 кг газу, кДж/кг:

$$L = R \cdot T_1 \cdot \ln(P_2/P_1) - M \cdot (i_3 - i_6),$$

де  $R$  – газова стала, кДж/(кг·К) – не плутати з  $R = 8,31$  з розмірністю кДж/(кмоль·К). Зв'язок обох сталих – через молярну масу газу;

$T_1$  – температура на вході в компресор, К;

$P_2, P_1$  – тиск газу на виході і вході турбокомпресору, будь яка розмірність.

*Увага! Тиск повітря на всмоктуванні  $P_1 = 0,1$  МПа. Це важливо пам'ятати при рішенні завдань практикуму.*

Теоретичний ккд установки  $\eta = q / L$ .

## Лекція 4. Технологія розділення повітря на кисень і азот

*Основи розділення повітря. Схеми принципова і технологічна установки для розділення повітря. Обґрунтування різних значень тиску в нижній і верхній ректифікаційних колонах при розділенні повітря. Конструкції ректифікаційних колон і конденсатора. Принципи побудови рівноважної і робочої ліній ректифікації повітря. Розрахунок кількості тарілок ректифікаційної колони.*

Залежність між складом рідкого повітря і пари над ним

Процес розділення рідкого повітря базується на використанні залежності, яка існує між складом рідини і пари над нею. Якщо рідина складається тільки з однієї речовини, то і пара над нею буде містити тільки цю речовину. Явище ускладнюється, якщо рідина складається з двох або більше речовин, здатних розчинятися одна в одній і які мають різні температури кипіння. В цьому випадку в парі вміщуються ті ж речовини, що і в рідині, однак склад пари відрізняється від складу рідини.

Досліди показують, що при заданому тиску і температурі, і тепловій рівновазі, яка установилася між рідиною і парою, склад пари над рідиною являється визначеним і залежить тільки від складу рідини. В цьому випадку говорять, що пар і рідина знаходяться в рівноважному стані. Порушення цієї рівноваги викличе відповідні зміни в складах рідкої і парової фаз, які завжди прагнуть до рівноважного стану.

Аналогічні явища відбуваються при розділенні рідкого повітря на кисень і азот. При нагріванні рідкого повітря без відводу парів в першу чергу з нього буде випаровуватися азот, який має більш низьку температуру кипіння (77 К) і тому складає більш летючу частину повітря. Разом з азотом із рідкого повітря буде також випаровуватися і кисень (температуру кипіння 90 К), але в меншій степені. Тому в рідині завжди буде вміщуватися більше кисню, ніж в парах, а в парах – більше азоту, ніж в рідині. Тобто азот, як більш летюча частина, в більшій кількості переходить в пари, а кисень, як менш летюча частина, залишається переважно в рідині. Такий процес переходу азоту в пар і кисню в

рідину проходить до тих пір, поки не буде досягнутий рівноважний стан між рідиною і парою, який відповідає температурі і тиску в даний момент.

На рисунку 4.1 приведений графік, який показує залежність між рівноважним вмістом кисню в рідині і парі над нею при різному тиску. Із графіка видно, що при тиску, наприклад, в 1 ата (0,1 МПа) пара над рідким повітрям, яке вміщує 21 % кисню, буде вміщувати тільки 6,3% кисню (точка А). Щоби вміст кисню в парах відповідав вмісту його в атмосферному повітрі, тобто складав 21 %, необхідно мати рідину, яка вміщує близько 52 % кисню (точка Б). З підвищенням тиску рівноважна концентрація кисню у рідині зменшується: за  $P=6$  атм – 42 %,  $P=20$  атм – 31 %. З підвищенням тиску рівноважна концентрація кисню в парі збільшується. Так, наприклад, при тиску 6 ата рівноважна пара над рідким повітрям буде вміщувати уже 10 % кисню (точка В). Таким чином, при підвищенні тиску, під яким проходить процес випаровування рідкої азото-кисневої суміші, різниця між складом пари і рідини зменшується.

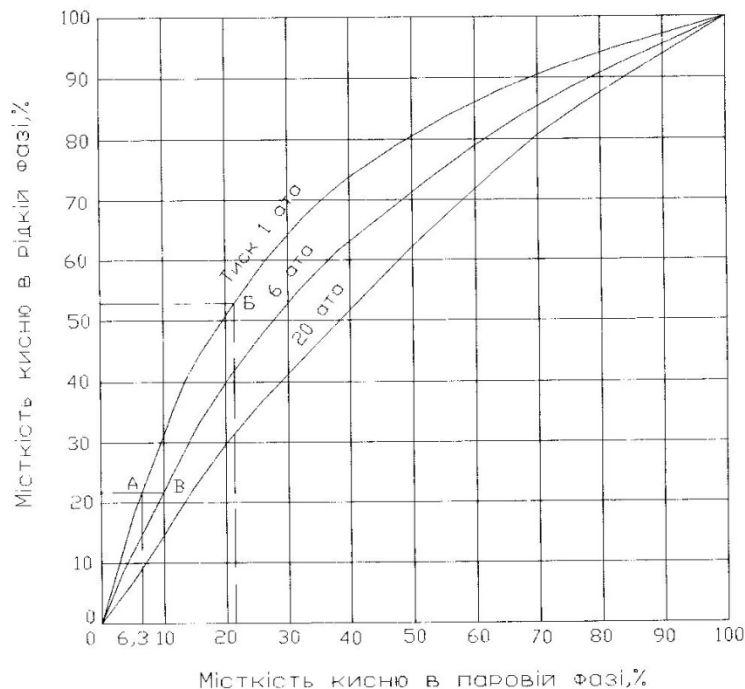


Рисунок 4.1 – Залежність між вмістом кисню в рідині і парі при різних тисках [7].

По мірі збагачення киснем рідкої фази температура кипіння її підвищується.

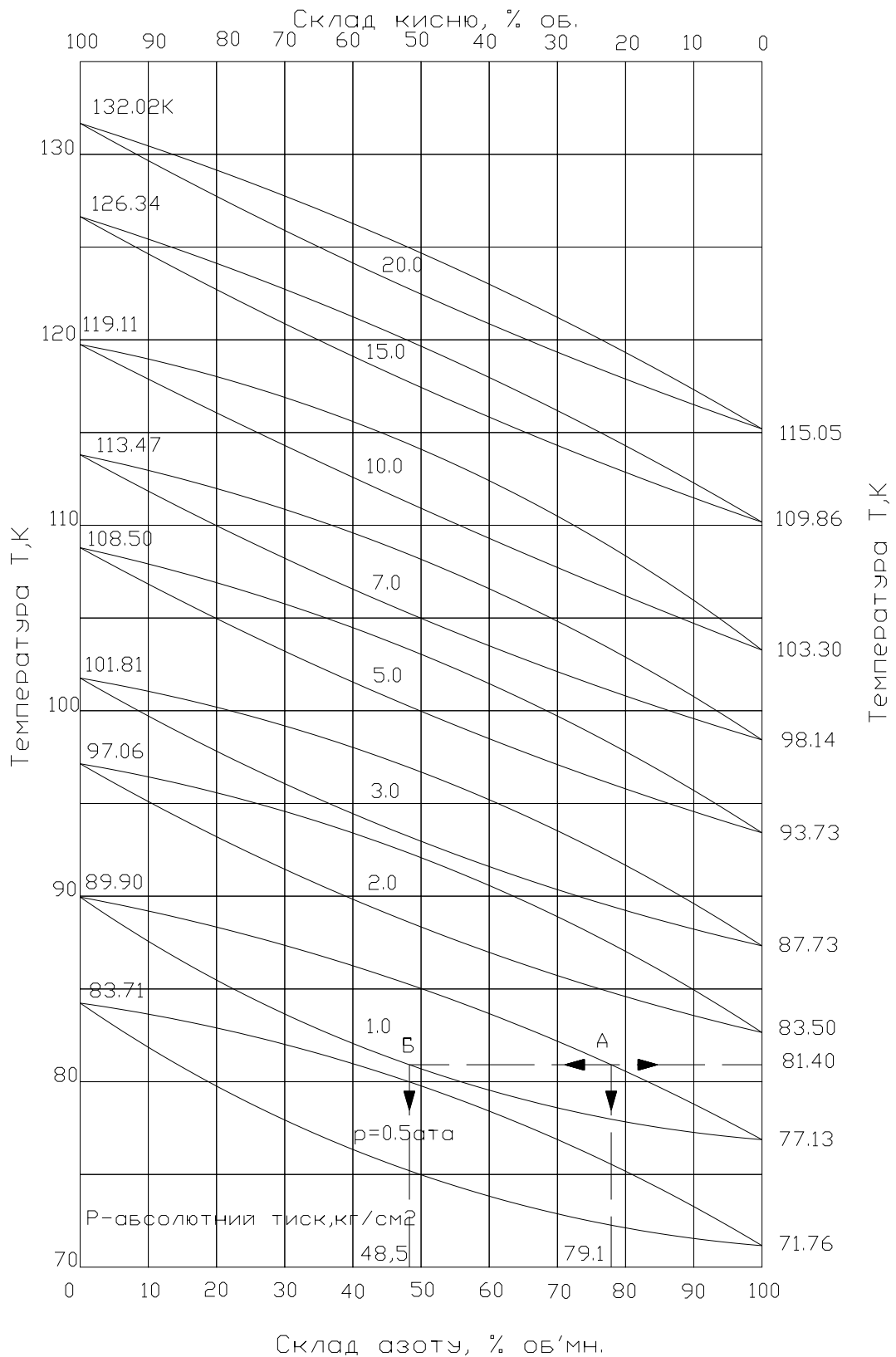


Рисунок 4.2 – Температурні діаграми для азото-кисневої суміші за різного тиску [7].

Ця температура буде тим вища, чим вищий тиск, при якому проходить кипіння рідкого повітря.

На рисунку 4.2 показані температурні діаграми кипіння рідкої азото-кисневої суміші. На горизонтальній осі відкладено вміст азоту у відсотках об'ємних, а на вертикальній – температуру кипіння рідини при постійному тиску. Нижні криві показують зміну складу рідин при даному тиску в залежності від температури, а верхні – зміну складу пари над киплячою рідиною. Кожна точка цих кривих відповідає стану рівноваги між рідкою і паровою фазами при даному тиску і температурі.

Наприклад, парова фаза при тиску 1 ата (абсолютна дорівнює сумі надлишкового тиску за манометром та барометричного) вміщує 79,1 % азоту і 20,9 % кисню, тобто відповідає по складу атмосферному повітрю (точка А). По діаграмі знаходимо, що в цьому випадку температура кипіння рідини рівна 81,4 К (мінус 191,8 °С) і рідина вміщує 48,5 % азоту і 51,5 % кисню, що відповідає точці Б на діаграмі.

Із рисунка 4.2 також видно, що відрізок А-Б показує різницю між вмістом азоту в рідкій і паровій фазі. Найбільше значення ця різниця має в тому випадку, коли в рідині вміщується 30-40 % азоту і 70-60 % кисню. Криві показують, що з підвищенням тиску різниця між вмістом азоту в рідині і парі зменшується. При критичному тиску ця різниця рівна нулю, так як в цьому випадку відмінність між рідиною і паром зникає. Звідси виходить, що процес розділення повітря найбільш вигідно вести при можливо більш низькому тиску, так як при цьому різниця між складами рідкої і парової фази буде найбільшою. По цій причині процес розділення рідких азото-кисневих сумішей методом ректифікації прагнуть здійснювати при невисокому тиску.

Із кривих рисунка 4.2 видно, що температура кипіння рідкої азото-кисневої суміші, що випаровується, поступово підвищується по мірі збагачення рідини киснем. Остання капля рідини, що випаровується, має температуру кипіння рідкого кисню, так як азот із неї уже повністю випарувався. Приведенні на рисунку 4.2 криві рівноваги між рідкою і паровою фазами азото-кисневої

суміші справедливі як для випаровування, так і для зворотного йому процесу конденсації.

Випаровуючи або конденсуючи рідке повітря, можна здійснити часткове розділення його на кисень і азот. Однак ці способи непридатні для практичного застосування і при їх використанні не можна одержати чистий кисень.

Дослід показує, що при випаровуванні 60% кількості рідкого повітря вміст кисню в залишку рідини складе всього 35 % , а в парах 11,5 %. Коли вся рідина перетвориться в газоподібне повітря, тоді вміст кисню в ньому досягає 21 %. Цьому буде відповідати 52 % кисню в останній каплі рідини, яка випаровується (точка Б, рисунок 4.1). Тому процес простого випаровування не дає можливості здійснити розділення повітря на кисень і азот. Цим способом можна досягнути лише незначного збагачення киснем рідину, яка випаровується.

При конденсації повітря зміна складу пари і рідини проходить як і в процесі випаровування, але в зворотному порядку. Якщо на початку конденсації газоподібне повітря вміщувало 21 % кисню, то в першій каплі рідини буде 52 % кисню. В подальшому вміст кисню в рідині і парі почне зменшуватися. В кінці конденсації рідина буде вміщувати 21 % кисню, а пари над нею – 6,3 % кисню.

### Ректифікація повітря

Для повного розділення повітря на рідкий кисень і газоподібний азот необхідно проводити багатократне, послідовне випаровування рідини і конденсацію її пари за допомогою рідини (флегми), яка стікає зверху.

Якщо пропустити кисень через шар рідини, яка складається з суміші азоту і кисню, то кисень сконденсується. Це відбудеться тому, що рідка суміш має більш низьку температуру, ніж температура зрідження пари кисню, так як в суміші є ще і рідкий азот. При конденсації кисню виділяється прихована теплота конденсації. Так як прихована теплота конденсації кисню і прихована теплота випаровування азоту приблизно однакові, то із рідини випарується

кількість азоту, приблизно рівна кількості кисню, що сконденсувався. Тож, і температура практично не змінюється.

Описане явище конденсації кисню в киснево-азотній рідині з одночасним випаровуванням із неї переважно азоту використовується в процесі ректифікації. Суть процесу ректифікації і полягає в тому, що пароподібну суміш із азоту і кисню, що утворилася при випаровуванні рідкого повітря, пропускають через рідину з меншим вмістом кисню. Оскільки ця рідина вміщує менше кисню і більше азоту, вона має більш низьку температуру, ніж пара, яка проходить через неї. Це призведе до конденсації кисню із пари, збагачення киснем рідини і випаровування з неї азоту, тобто збагачення азотом пари над рідиною.

Розглянутий процес випаровування рідини і конденсації пари проводиться шляхом безпосереднього контакту пари і рідини. Він повторюється багато разів до тих пір, поки не отримаємо газ, який складається майже з одного азоту, і рідину, яка вміщує майже чистий кисень.

Процес ректифікації проводять в компактних апаратах – колонах, частіше в тарілчастих (рис. 4.3), а також в насадкових і плівкових.

Цей процес здійснюється при атмосферному і підвищеному тисках, а також під вакуумом. Під надлишковим тиском переважно проводять ректифікацію зріджених газів, наприклад для розділення кисню і азоту; під вакуумом (зменшується температура кипіння) – для розділення висококиплячих і нетерmostійких речовин, а також сумішей компонентів з близькими температурами кипіння. Ректифікацію переважно проводять в установках *безперервної дії*.

Стиснуте повітря подається в нижню частину колони 4, де збирається збагачене киснем рідке повітря (кубова рідина), що вміщує 35-40 %  $O_2$ . Це рідке повітря дроселюється й подається на відповідну тарілку верхньої колони 1. Пари піднімаються через тарілки нижньої колони до конденсатора 2, поступово збагачуючись азотом; збігаючи за тарілками рідина збагачується киснем. Газоподібний азот під тиском конденсується в трубному просторі

апарату 2 за рахунок холоду випарювання рідкого кисню, який одержують у верхній колоні. Азот стікає у вигляді флегми в нижню колону 4 і частково попадає в кишені 3 конденсатора, звідки дроселюється і подається на зрошення верхньої колони 1. Збагачене повітря, яке подається в середню частину верхньої колони 1, ректифікується, причому кисень стікає в між трубний простір конденсатору 2, газоподібний азот відводиться з верхньої частини колони 1.

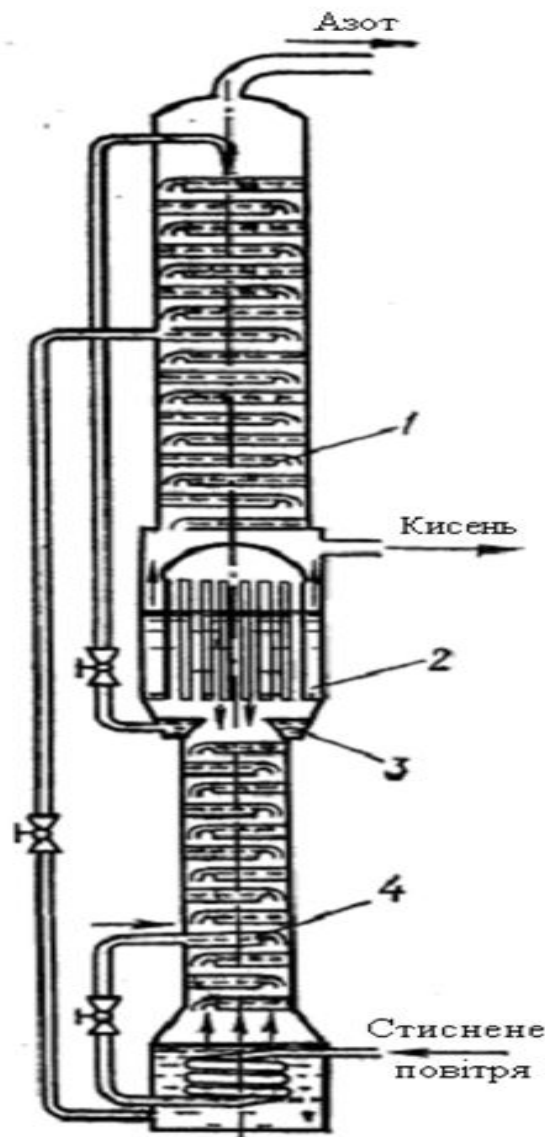


Рисунок 4.3 – Схема ректифікаційної колони [7].

Тиск у верхній колоні залежить від опору трубопроводів, теплообмінників, регенераторів і може знаходитись в межах 0,13-0,15 МПа. При цьому тиску температура кипіння кисню дорівнює приблизно 93,5 К –

рис. 4.2. Тому, щоб відбувалась конденсація азоту в нижній колоні необхідно створити тиск, який відповідає температурі конденсації азоту (96-97 К), тобто такій, що забезпечує перепад температур мінімум 3 К. Така температура конденсації азоту відповідає тиску 0,6 МПа (температура конденсації або кипіння азоту за тиску 0,6 МПа приблизно дорівнює 96 К – див. рисунок 4.2). Отож підтримують тиск 0,6-0,7 МПа в нижній колоні. Зауважимо, що за тиску 0,7 МПа температура конденсації азоту дорівнює 98,14 К.

Наявність у повітрі суттєвої кількості аргону (0,931 %) здійснює великий вплив на процес ректифікації. Аргон накопичується на середніх тарілках верхньої колони 1 і в деяких установках відводиться у вигляді аргонної фракції, з якої потім ректифікацією одержують сирий аргон. Необхідно відзначити, що одночасне виробництво азоту високої чистоти й технічного кисню неможливе без відбирання аргонної фракції.

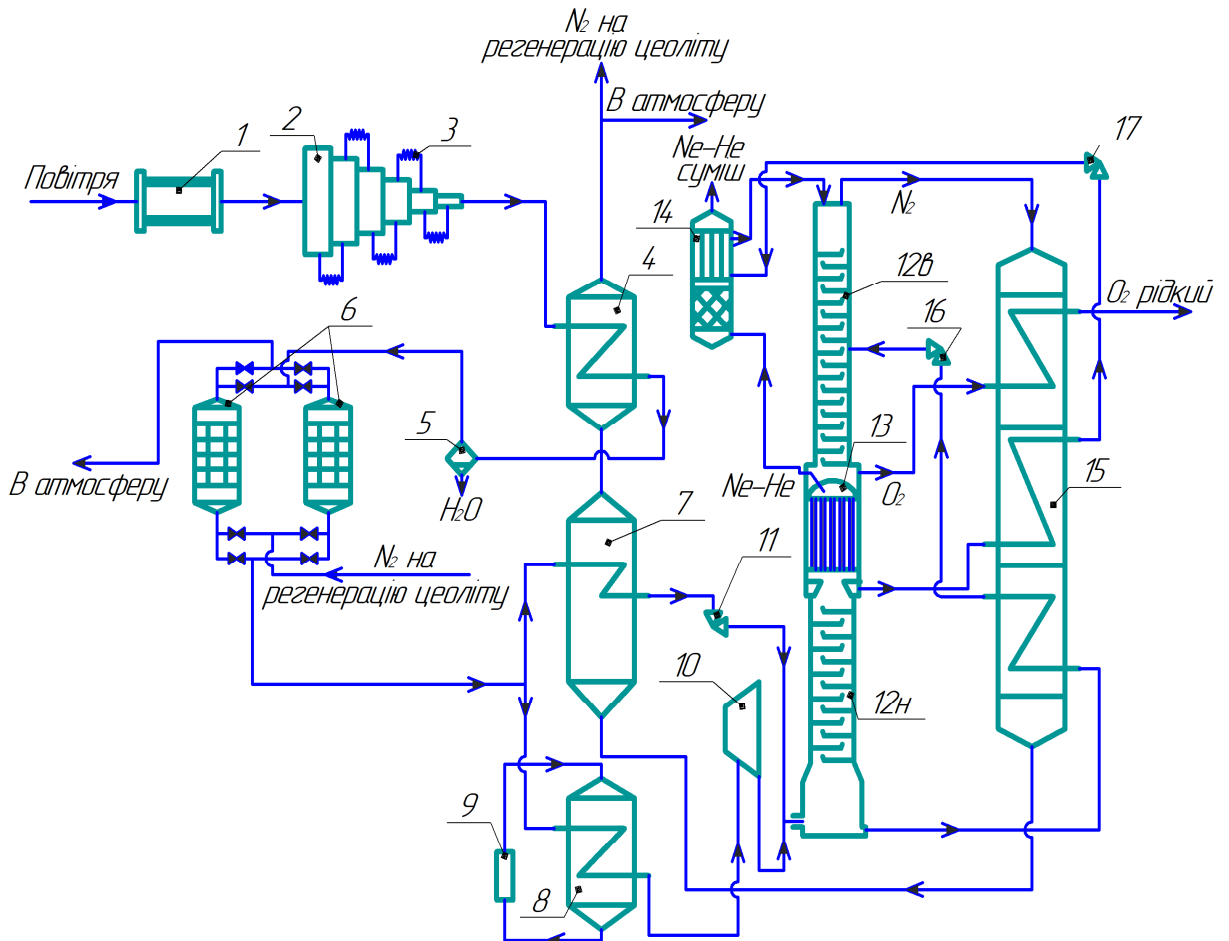
Число тарілок ректифікаційних колон залежить від необхідної чистоти продуктів розділення, нижні колони мають від 24 до 36, а верхні – від 36 до 58 тарілок. Для визначення діаметру колон приймають середню швидкість пари, яка дорівнює в нижній колоні від 0,15 до 0,25 м/с, а у верхній – від 0,25 до 0,8 м/с. У колонах великої продуктивності використовують сітчасті тарілки з одним, двома або трьома переливами. Відстань між тарілками складає 80-160 мм. Тарілки виконують із перфорованих мідних листів з діаметром отворів 0,8-0,9 м, крок отворів – 3,25 мм.

Отже, у сучасних великих агрегатах ректифікація рідкого повітря відбувається в колонах двократної ректифікації. Апарат складається з нижньої, верхньої колони і конденсатора. В реальних умовах сучасного виробництва азоту і кисню всі три апарати розташовані окремо і з'єднуються між собою трубопроводами.

Конструкцію конденсатору (конденсатору-випарнику) розглянути самостійно – див. матеріали і літературу з ПАХТ.

## Розділення повітря: схема високого тиску

Цикл високого тиску з використанням фреонового охолодження, турбодетандування і дроселювання представлено на рисунку 4.4. Таким чином у цій схемі використано всі три методи отримання низьких температур.



- 1 – фільтр; 2 – компресор 6-ступінчатий; 3 – водяний холодильник; 4 – т/о-зріджувач; 5 – сепаратор;  
 6 – блок очищення; 7 – т/о основний; 8 – т/о фреонового; 9 – фреонова холодильна установка;  
 10 – турбодетандер; 11, 16, 17 – дросель; 12Н, 12В – нижня і верхня частини ректиф. колони;  
 13 – конденсатор; 14 – дефлегматор Ne-He суміші; 15 – переохолоджувач.

Рисунок 4.4 – Схема установки розділення повітря високого тиску з дроселюванням і детандуванням [1].

Якщо порівняти холодильні цикли високого тиску, то даний цикл має суттєві переваги. Це, в першу чергу, використання фреонової холодильної установки і турбодетандера. При цьому даний цикл має велику холодопродуктивність і, як наслідок, зріджується більш висока частка повітря, при цьому збільшується продуктивність по продуктам розділення і можливість одержання рідких продуктів.

В порівнянні зі схемою низького тиску Капіці, даний цикл має і недоліки. В основному це недоліки притаманні всім схемам високого тиску. По перше, це великі енерговитрати, забруднення повітря машинною оливою, як наслідок можливість вибуху в середовищі кисню при певних умовах. Використання високих тисків (17,0-20,0 МПа) само по собі являється вибухонебезпечним фактором. При використанні компресорів високих тисків необхідне використання охолоджуючої води, яка потребує очищення від солей твердості, що включає додаткові витрати.

Стиснення повітря від 1 атм до 200 атм при його початковій температурі 308 К (35 °С) відбувається в багатоступінчастому компресорі 2, де передбачено охолодження стиснутого повітря між ступенями. Після цього проходить ізобарне охолодження потоку повітря в теплообміннику зріджувачі 4 до температури 283 К (10 °С). Потім повітря проходить вологовідділювач (сепаратор) 5 та блок очищення 6. Після чого повітря розділяється на два потоки: один, в кількості 46% направляється в основний теплообмінник 7, де ізобарно охолоджується до температури 112,4 К (мінус 160,6 °С). Потім дроселюється вентилем-дроселем 11, тобто проходить ізоентальпійне розширення повітря до тиску 6,8 атм. Другий потік направляється у теплообмінник 8 фреонової холодильної машини 9, де ізобарно охолоджується до температури 248 К (мінус 25 °С). Розширення повітря до тиску 6,8 атм відбувається у турбодетандері 10. Потім дросельний і детандерний потоки з'єднуються і під однаковим тиском 6,8 атм поступають в нижню колону 12н на ректифікацію.

В нижній колоні відбувається попереднє розділення повітря на збагачену до 30% по кисню кубову рідину та азот газоподібний з вмістом 0,0002% кисню. Кубова рідина відбирається із нижньої колони та проходить переохолоджувач 15, де переохолоджується до мінус 176 °С і дроселюється в регулюючому вентилі 16 до  $P = 0,16$  МПа, далі подається на 36 тарілку верхньої колони 12в.

Азотна флегма із карманів конденсатора 13 поступає в переохолоджувач 15, охолоджується до  $t =$  мінус 186 °С та дроселюється в регулюючому вентилі

17 до  $P = 0,16$  МПа, поступає в міжтрубний простір дефлегматора неон-гелевої суміші 14, звідки у рідкому стані подається у верхню колону 12в на зрошення.

*Дефлегмація – часткова конденсація сумішей різних парів і газів з метою збагачення їх низько киплячими компонентами.*

Неон-гелева суміш, що збирається під кришкою основного конденсатора 13 відводиться в трубний простір дефлегматора 14, в якому в міжтрубному просторі конденсується азот.

В верхній колоні 12в відбувається остаточне розділення повітря на газоподібний азот з концентрацією 99,9998 % та газоподібний кисень з концентрацією 99,7 %. Кисень  $O_2$  відбирається з міжтрубного простору конденсатора 13, охолоджується в переохолоджувачі 15 до мінус 183 °С та зливається в ємності. Газоподібний азот з верхньої колони проходить переохолоджувач 15, де нагрівається до мінус 174 °С і направляється в основний теплообмінник 7, там нагрівається до мінус 7 °С. Азот поступає в міжтрубний простір теплообмінника-зріджувача 4, підігрівається до температури 37 °С, а потім ділиться на 2 потоки. Одна його частина викидається в атмосферу. Друга його частина направляється для регенерації цеоліта в установках очищення повітря, а потім викидається в атмосферу.

Конструктивні розрахунки нижньої ректифікаційної колони  
Кількість теоретичних тарілок  $N$  визначається інтегруванням виразу [1]:

$$N = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y}, \quad (4.1)$$

де  $y^*$  – рівноважна концентрація азоту,  $y$  – *практична* концентрація азоту.

Вихідні дані:

- молярна частка азоту в кубовому залишку, частка:  $X_B = 0,65$ ;
- молярна частка азоту в азоті із карманів, частка:  $X_D = 0,996$ ;
- ККД тарілки у нижній колоні:  $K.K.D = 0,23$ ;
- концентрація  $O_2$  в потоках, молярна частка:
  - у кубовій рідині  $K_B = 0,35$ ;

- у повітрі  $KV=0,2095$ ;
- тиск в нижній колоні, атм.:  $P_{11}=6$ .

#### Алгоритм розрахунку

Кількість теоретичних тарілок  $N$  для нижньої колони, як і для верхньої, визначається числовим інтегруванням виразу (4.1) в середовищі Excel. Цей алгоритм наведено у навчальному посібнику з отримання кисню, азоту і водню. Але студентам відомий спрощений *графічний* метод визначення кількості теоретичних тарілок: будуються рівноважна крива і робоча лінія. Далі зліва направо у випадку ректифікації проводять вертикальну (від робочої лінії до рівноважної) пряму, а потім горизонтальну пряму (від рівноважної до робочої). Кількість сходинок відповідає  $N$ .

Таблиця 4.1 – Дані для побудови рівноважної кривої  $y^*=f(x^*)$  для азоту (фрагмент)

$x^*$ рідина	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	1,0
$y^*$ пара	0,75	0,79	0,82	0,85	0,88	0,91	0,93	0,96	0,987	1,0

Таблиця 4.2 – Дані для побудови робочої лінії (залежність концентрації азоту у парі від його концентрації у рідині)

	$x$	$y$
Нижня тарілка	0,65 Куб. рідина	0,7905 Повітря
Верхня тарілка	0,996 Рідина	0,998 Пара

Кількість практична тарілок  $N_{pr}=N/KKД$ .

## Лекція 5. Очищення природного газу від сполук сірки. Парова конверсія природного газу

*Методи очищення природного газу від сполук сірки. Гідрування органічних сполук сірки. Адсорбційне очищення від сірководню. Каталізатори і адсорбенти. Технологічна схема. Конструкції реакторів.*

*Методи конверсії природного газу. Обґрунтування двоступеневої каталітичної конверсії природного газу. Конверсія природного газу парою. Термодинаміка, кінетика і каталізатори процесу.*

В даний час основний спосіб отримання аміаку – переробка природного газу в агрегатах великих одиничних потужностей, що працюють за енерготехнологічною схемою. Суть її полягає в глибокій рекуперації теплоти реакції з отриманням пари високих параметрів, що використовується для приводу парових турбін всіх компресорів і насосів цього виробництва, а також для технологічних цілей. Основні стадії такої схеми:

- очищення природного газу від сірчистих сполук каталітичним гідруванням їх до  $H_2S$  з подальшим його поглинанням  $ZnO$ ;
- парова конверсія природного газу під тиском в трубчастій печі;
- пароповітряна конверсія залишкового метану в шахтному конверторі;
- двоступенева парова конверсія оксиду карбону (II);
- очищення газу від оксиду карбону (IV) абсорбцією розчином моноетаноламіну або метилдіетаноламіну або гарячим розчином поташу;
- тонке очищення газу шляхом гідрування від залишкових оксиду карбону (II) і оксиду карбону (IV);
- компресія очищеного технологічного газу і синтез аміаку.

Процес одержання технологічного газу або синтез-газу (наведені вище стадії окрім останньої) – достатньо складний комплекс хімічних перетворень, які протікають у гетерогенній фазі, в тому числі за присутності каталізаторів.

## Очищення природного газу від сполук сірки

Вуглеводневі газу різних родовищ, крім сірководню можуть містити сірковуглець  $CS_2$ , сірководню вуглецю  $COS$ , тіофен  $C_4H_4S$ , меркаптани  $RSH$ . Загальна кількість сірчистих домішок коливається від 0 до  $1000 \text{ мг/м}^3$  (в перерахунку на сірку). При відсутності або незначному вмісті сполук сірки (порядку  $80 \text{ мг/м}^3$ ) природні газу одорують, тобто вводять в них при транспортуванні домішки, що пахнуть. Зазвичай в якості одоранту служить суміш 95% етилмеркаптану  $C_2H_5SH$  і п'яти відсотків дисульфиду  $(C_2H_5S)_2$ , сумарний вміст яких не перевищує  $16 \text{ мг/м}^3$ .

При каталітичній переробці природного газу виникає необхідність тонкого очищення його від сполук сірки. Допустимий вміст сірки в газі, що спрямовується на каталітичну конверсію вуглеводнів, становить  $2-3 \text{ мг/м}^3$ . Ще більш жорсткі вимоги пред'являються до конвертованого газу, що надходить на низькотемпературний каталізатор конверсії оксиду карбону (II). Вміст сірки в такому газі допускається не більше  $0,1 \text{ мг/м}^3$ .

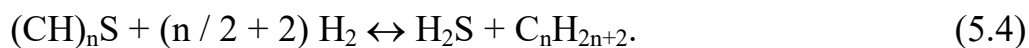
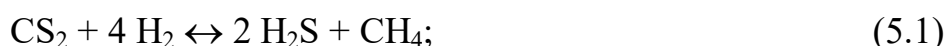
Очищення природних газів від сірководню, меркаптанів і сірковуглецю технічно не представляє значних труднощів, так як при підвищених температурах ( $520-690 \text{ K}$ ) ці домішки добре адсорбуються на твердих поглиначів, отриманих на основі оксиду цинку. Виділення сіркоорганічних сполук здійснюється важче і для тонкої очистки процес слід проводити в кілька стадій.

Відомо основні методи очищення газів від органічної сірки:

- Хемосорбція оксидом цинку з попередніми гідруванням на кобальт-молібденових каталізаторах;
- Адсорбція на синтетичних цеолітах;
- Сорбція рідкими поглиначами.

Очищення за першим методом здійснюють при підвищеній температурі. Але у виробництві аміаку це не є недоліком: так чи інакше природний газ треба підігрівати до  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  для реалізації парової конверсії. Другий і третій методи здійснюють при температурі навколишнього середовища.

Присутні в очищеному газоподібному вуглеводні домішки органічної сірки у вигляді COS, CS<sub>2</sub> або меркаптанів можуть поглинатися активованим вугіллям або оксидом цинку з високорозвиненою питомою поверхнею. Однак при цьому можна отримати очищений газ з вмістом сірки більше 0,5 мг/м<sup>3</sup>. Тому сірчисті сполуки, що знаходяться в природному газі в вигляді меркаптанів, сульфідів, тіоєфірів тощо, перед хемосорбційним поглинанням необхідно піддавати каталітичному гідруванню за реакціями:



Каталітичні реакції гідрування сірчистих домішок проводять з метою утворення сірководню і органічних сполук, які не містять сірки і можуть в подальшій переробці використовуватися як вуглеводнева сировина. Реакції гідрування протікають майже на 100 % в широкому інтервалі температур. Найбільш ускладнює утворення сірководню при гідруванні тіофенів:



Наявність в газі сірководню знижує ефективність перетворення сполук.

Процес гідрування сіркоорганічних домішок здійснюється при додаванні в природний газ (ПГ) водню або азото-водневої суміші в кількості 3-10 % від витрати ПГ. Найбільш ефективними є кобальт-молібденові (50 % CoO, 15 % MoO<sub>3</sub>) і нікель-молібденові (10 % NiO, 10 % MoO<sub>3</sub>) каталізатори, нанесені на оксид алюмінію.

Активний стан каталітичної системи досягається після сульфидування оксидних сполук, тобто перехід оксидних форм каталізатору у сульфідні. Умови експлуатації цих сполук такі: температурний інтервал 570-670 К, об'ємна швидкість (міра інтенсивності процесу) 1000-5000 год<sup>-1</sup> (м<sup>3</sup> газу/(м<sup>3</sup> кат.·год).

Другою стадією очищення природних газів від сірки є адсорбція домішок неорганічних сірчистих сполук, в першу чергу сірководню, на твердих поглиначах. Процес хемосорбції сірчистих домішок протікає на сорбентах, що містять оксид цинку, де основні реакції протікають за схемою:



Термодинамічні дані зміни констант рівноваги реакцій (5.5)-(5.7) в температурному інтервалі 470-870 К показують, що взаємодія сірчистих сполук з оксидом цинку фактично є незворотними, а тому існує можливість достатньо повного очищення газу від цих домішок.

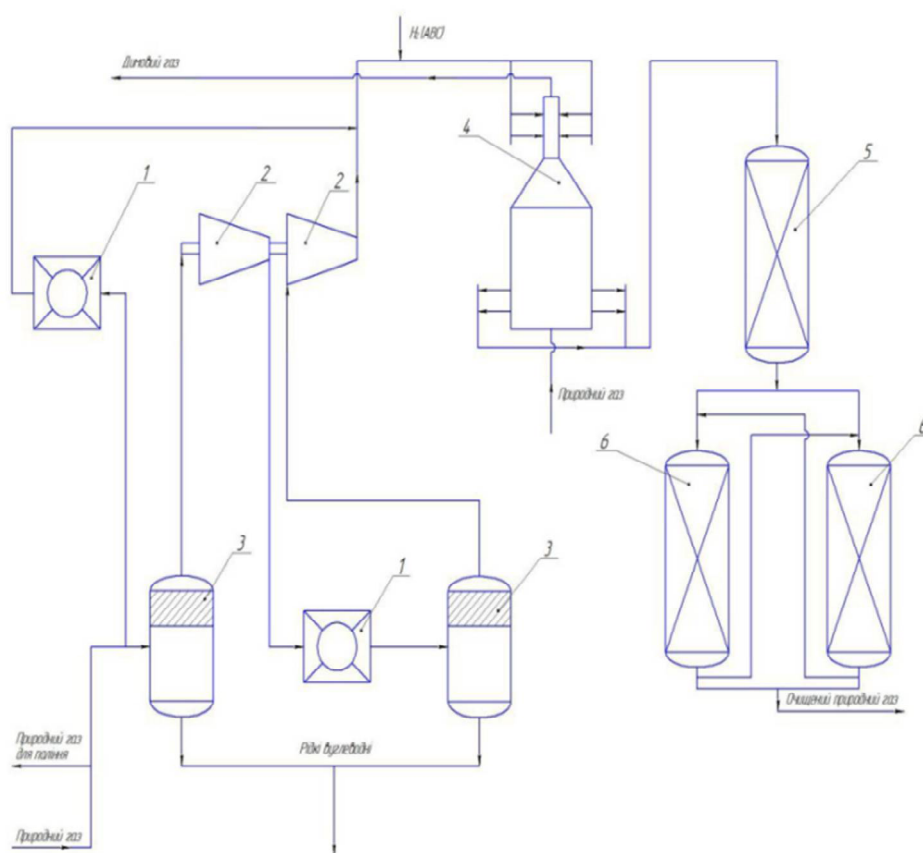
Утворений сульфід цинку, як і оксид, у відновлюваному середовищі стабільний, при температурах до 1070 К термічна дисоціація і відновлення їх не спостерігається. Оксиди вуглецю не взаємодіють з оксидними сполуками цинку, однак процес поглинання сірки при наявності пари води сповільнюється.

Широке промислове застосування мають два типи сіркопоглиначів на основі цинку: ГІАП-10, що містить тільки оксид цинку, і ГІАП-10-2, до складу якого, крім оксиду цинку, входить до 10 % (мас.) оксиду купруму (II). Введення в сорбент сполук міді дозволило знизити температуру процесу очищення від 670 до 470-550 К. При цьому об'ємна швидкість газу для повного очищення зберігається рівною  $1000 \text{ год}^{-1}$  і вміст сірки - не менше 15 % (мас.) загальної маси сорбенту. Для більш повного використання поглинача очищення проводять в двох послідовно розташованих апаратах. Зазвичай регенерацію проводять інертним газом з домішкою кисню при температурі 500-550 °С. Це екзотермічний процес, тому перегрів адсорбенту уникають завдяки використанню не повітря, а газу, що містить на початку 0,5 % кисню.

В деяких галузях практичне застосування знаходять адсорбційні способи очищення з використанням цеолітів при звичайній температурі. Метод адсорбції домішок на синтетичних цеолітах ґрунтується на зворотній сорбції

сполук сірки з газу з подальшою регенерацією поглиначів пропусканням водяної пари, повітря, очищеного газу або інших агентів при підвищеній температурі, а саме 420-620 К.

Висока ефективність очищення газу від сіркоорганічних сполук досягається при вживанні рідкого абсорбенту М-метилпіролідону під тиском 0,7-7,0 МПа та при температурі 300-310 К. Відпрацьований абсорбент регенерують, знижуючи тиск до 0,1-0,3 МПа та обробляючи водяною парою при температурі 380-420 К.)



1 - повітряний холодильник; 2 - компресор; 3 – сепаратор; 4 - вогневий підігрівач; 5 – реактор гідрування; 6 – реактор поглинання

Рисунок 5.1 – Схема установки очищення природного газу від сполук сірки [14].

Підкреслимо перевагу очищення від сполук сірки за температури 673 К: наступні стадії переробки природного газу вимагають ще більших температур –

отже попередній підігрів природного газу для очищення від сірки є досить раціональним.

На рисунку 5.1 надано вузол очищення природного газу від сірковмісних сполук. Адсорбери 6 працюють у режимі підключення: паралельне – після пуску цеху; послідовне – після перевантаження або регенерації адсорбенту в одному з адсорберів; один адсорбер – другий на регенерації або перевантаженні.

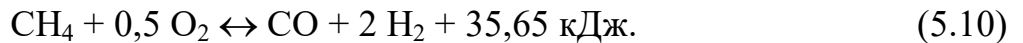
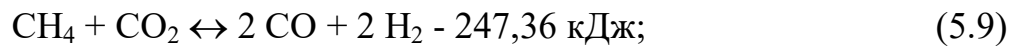
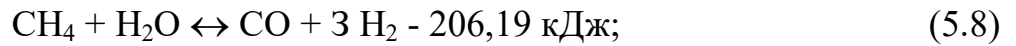
### Парова конверсія природного газу [2,7]

В якості вихідної сировини, що містить вуглеводні, можуть служити природний газ, попутні гази нафтовидобутку, гази нафтохімічної переробки, коксовий газ, а також синтез-газ, що утворюється при комплексній переробці природного газу з метою отримання ацетилену. У табл. 5.1 наведено склад різних газів, придатних в якості сировини для отримання азото-водневої суміші.

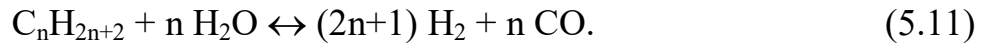
Таблиця 5.1 – Склад вуглеводневих газів, % (об.)

Газ	Метан і його гомологи	Олефіни	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>
Природний	95-98	0-0,04	–	0,1-2,0	–	1-4
Попутні гази нафтовидобутку	54-65	22-32	–	–	–	12-13
Після газифікації мазуту	0,2-0,3	–	43-47	3-13	37-46	0,2-0,3
Коксовий	24-28	1,5-3	55-62	2-3	5-8	3-5
Синтез-газ після піролізу метану і виділення ацетилену	5-8	–	55-63	3-5	27-30	1,5-2

Водень і оксид карбону (II) отримують з вуглеводневих газів шляхом їх неповного окиснення водяною парою, оксидом карбону (IV), киснем. Неповне окислення метану протікає за таких реакцій:



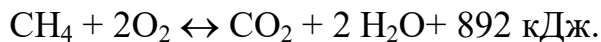
Аналогічно протікають реакції окиснення гомологів метану і для процесу конверсії з водяною парою можуть бути в загальному вигляді виражені рівнянням:



При термодинамічному дослідженні реакції конверсії метану з водяною парою слід враховувати те, що одночасно протікає реакція взаємодії утвореного оксиду карбону (II) з водяною парою:



В умовах конверсії вплив екзотермічної реакції (5.12) є незначним і компенсацію ендоефекту парової конверсії метану (5.8) і підтримку необхідної температури проводять за рахунок горіння паливного природного газу у міжтрубному просторі трубчастого реактору (в трубному просторі перебігає каталітична реакція парової конверсії) за рівнянням:



Нагадаємо, що в першому наближенні можна розрахувати теплотворну здатність 1 м<sup>3</sup> метану: 892000/22,4=39821 кДж. Теплотворна здатність природного газу децю нижче, порядку 33500 - 37000.

Реакція вуглекислотної конверсії метану є термодинамічно залежною: (5.9)=(5.8)-(5.12). Відповідно, реакції (5.8) і (5.12) є термодинамічно незалежними. Ось чому термодинаміка парової конверсії метану описується системою з двох реакцій – (5.8) і (5.12). Відповідно, для реакції (5.8) константа рівноваги має вигляд:

$$K_p^{(1)} = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (5.13)$$

А для реакції (5.12):

$$K_p^{(2)} = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} \quad (5.14)$$

Числові значення констант рівноваги  $K_p^{(1)}$  і  $K_p^{(2)}$  можна обчислити для будь-якої температури по рівняннях:

$$\lg K_p^{(1)} = -\frac{9840}{T} + 8,343 \cdot \lg T - 2,059 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,178 \cdot 10^6 \cdot T^2 - 11,96 ; \quad (5.15)$$

$$\lg K_p^{(2)} = \frac{2217,5}{T} + 0,297 \cdot \lg T - 0,3525 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,0508 \cdot 10^6 \cdot T^2 - 3,26 . \quad (5.16)$$

У таблиці.5.2 наведено залежність рівноважного складу конвертованого газу від температури при  $n = 2$ ,  $P = 0,1$  МПа,).

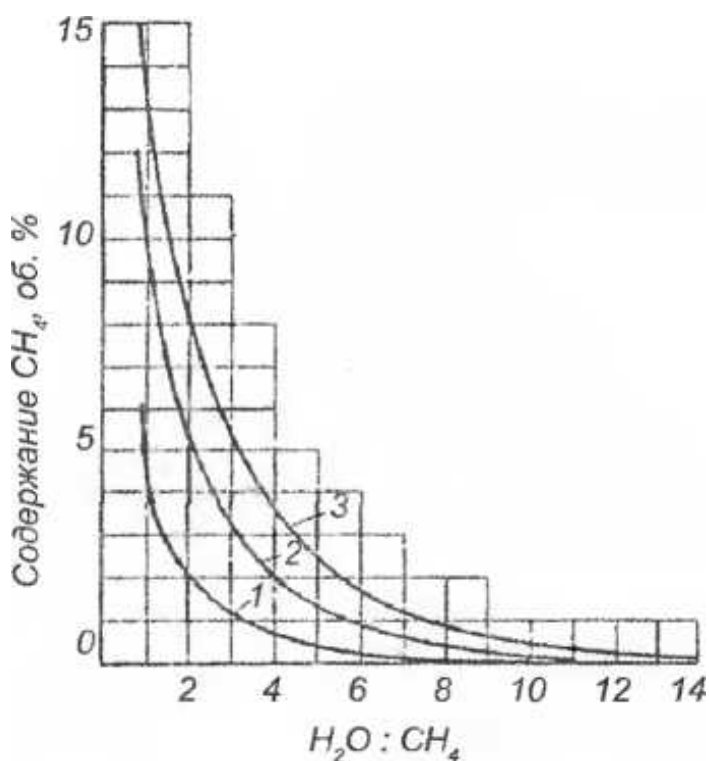
Таблиця 5.2 – Рівноважний склад газу при конверсії метану водяною парою

T, К	Ступінь перетворення, %		Склад рівноважної парогазової суміші, % (об.)				
	CH <sub>4</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
800	38,80	29,98	16,21	2,36	7,94	38,74	34,75
900	75,90	32,90	5,33	9,51	7,28	57,71	20,17
1000	94,98	24,84	1,02	14,32	5,07	63,23	16,36
1100	99,50	19,24	0,10	16,06	3,86	63,68	16,28

Як видно з таблиці, здійснення конверсії метану і оксиду карбону (II) водяною парою в одному конверторі (в один щабель) з високим виходом водню неможливо, так як за низької температури конверсії в продуктах реакції залишається значна кількість метану, а при підвищених – міститься багато оксиду карбону (II). Іншими словами, ендотермічний процес по реакції (5.8) вигідно вести при високій, а екзотермічний процес по реакції (4.12) – при низькій температурі. Тому на практиці отримання водню з природного газу здійснюють в два етапи. На першому етапі конверсію метану проводять при високих температурах (не нижче 1100 К), щоб забезпечити високу ступінь перетворення метану в оксид карбону (II) і водень [вміст залишкового метану не більше 0,5 %(об.)]. На другому етапі, що проводиться при низьких температурах, здійснюється екзотермічна реакція - конверсія оксиду карбону

(II) (середньо температурна конверсія при 600-650 К, низько температурна – при 450-550 К).

При виробництві водню для синтезу аміаку з  $H_2$  і  $N_2$  перший етап – конверсію природного газу здійснюють в два ступені: перший ступінь - парова конверсія в трубчастих печах з неповним перетворенням метану – ступінь перетворення (конверсії) порядку 70 %. [залишковий вміст метану у сухому газі 6-9 % (об.)]; другий ступінь - пароповітряна конверсія в шахтному конверторі. При цьому кисень повітря служить окиснювачем метану, а азот входить в кінцевому підсумку до складу азото-водневої суміші, що йде на синтез аміаку.



при температурі  $T = 827^\circ C$

1 – при 10 атм; 2 – при 20 атм; 3 – при 30 атм.

Рисунок 5.2 – Залежність концентрації залишкового метану від відношення  $H_2O : CH_4$  каталітичної конверсії метану [7].

Істотний вплив на ступінь перетворення метану надає застосування надлишку водяної пари. На рисунку 5.2 представлено графік залежності рівноважного вмісту залишкового метану в конвертованому газі від кількості водяної пари у вихідній суміші при різному тиску.

При конверсії гомологів метану витрата водяної пари зростає зі збільшенням числа атомів вуглецю в вихідному вуглеводні. На практиці конверсію метану і його гомологів проводять при значному надлишку водяної пари понад стехіометричного. З підвищенням температури відносна витрата водяної пари може бути зменшена внаслідок зсуву рівноваги реакції в бік продуктів і збільшення швидкості процесу.

Виходячи з економічних міркувань, пов'язаних з використанням енергії стиснення природного газу, а також з метою зменшення розмірів апаратів, конверсію метану проводять при підвищених тисках (1,5-4,0) МПа. При цьому для реакції (5.8), що йде зі збільшенням числа моль, підвищення тиску зрушує рівновагу в бік вихідних реагентів. Тому процес конверсії доводиться вести при дещо підвищених температурах. Дані про вплив тиску на рівноважний склад конвертованого газу наведені в таблиці 5.3. Негативний вплив тиску на зсув рівноваги в бік вихідних речовин компенсують підвищенням співвідношенням пара/газ. Так, при тиску 3,7 МПа співвідношення пара/газ підтримують на рівні 3,7 – майже в 4 рази більше проти стехіометрії реакції парової конверсії метану.

Таблиця 5.3 – Вплив тиску на рівноважний склад конвертованого газу при  $T = 1000 \text{ K}$ ,  $n = 2$

$P_{P_{\text{відн}}}$	$P = p_{\text{відн}} \cdot p^0$ , МПа	Ступінь перетворення, %		Рівноважний склад газу, % (об.)				
		CH <sub>4</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
1	0,1	94,98	24,84	1,02	14,32	5,07	63,23	16,36
10	1,0	54,31	25,09	11,18	7,15	6,14	46,01	26,52
20	2,0	41,55	22,73	15,26	4,91	5,93	38,47	35,43
30	3,0	36,16	23,00	17,15	3,80	5,90	35,05	38,10

Методика розрахунку рівноважного складу за системою рівнянь (5.13) і (5.14) надана в кафедральному навчальному посібнику з виробництва технологічного газу.

Метан можна конвертувати вуглекислим газом по реакції (5.9). Для порівняння з конверсією водяною парою наведено розрахунок рівноважного складу газу при конверсії метану вуглекислим газом.

Таблиця 5.4 – Розрахунок рівноважного складу газу при конверсії метану вуглекислим газом при  $T = 1000 \text{ K}$ ,  $n = [\text{CO}_2]: [\text{CH}_4] = 2$  і  $P = 0,1 \text{ МПа}$

Ступінь перетворення		Рівноважний склад, % (об.)				
$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
90,05	12,53	2,07	40,12	20,29	34,91	2,61

Неповне окислення метану з утворенням оксиду карбону (II) і водню можливо за допомогою кисню в якості окиснювача по реакції (5.10). Істотною відмінністю процесу кисневої конверсії метану є його екзотермічність, що дозволяє проводити конверсію автотермічно, без підведення теплоти ззовні. Значення констант рівноваги неповного окислення метану киснем змінюються від  $4,3 \cdot 10^{13}$  при 400 К до  $1,5 \cdot 10^{11}$  при 1400 К. Ці значення настільки великі, що реакцію можна вважати практично незворотною. Зміна температури процесу мало позначається на складі конвертованого газу. Важливим фактором, є зміна мольного співвідношення  $[\text{O}_2]:[\text{CH}_4]$ . При значному надлишку кисню погіршується склад газу за рахунок збільшення вмісту  $\text{CO}_2$ . Практично підтримується 10-25% -й надлишок кисню в порівнянні з стехіометричним.

Конверсія метану може бути здійснена сумішшю окиснювачів: кисню з водяною парою або кисню з водяною парою і оксидом карбону (IV). У тому випадку, коли очищений конвертований газ направляється на синтез аміаку, до вказаних сумішей окиснювачів додають повітря як джерело азоту для утворення азото-водневої суміші. Розрахунок рівноважного складу газу визначається, як і при конверсії метану водяною парою, реакціями (5.8) і (5.12).

Розрахунковий рівноважний склад конвертованого газу, отриманого при конверсії метану сумішшю окиснювачів різного складу при  $T=1000 \text{ K}$  і атмосферному тиску, наведено в таблиці 5.5.

Таблиця 5.5 – Зміна рівноважного складу газу від відношення окиснювачів в вихідному газі

Вихідна суміш, моль окиснювача на 1 моль метану				Ступінь перетворення, %		Рівноважний склад газу, % (об.)					
H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
1	0,6	–	–	98,00	35,03	0,5	15,90	8,85	52,79	21,96	–
1	0,6	2,26	–	98,84	29,09	0,19	11,21	4,66	33,01	14,80	36,13
1	0,6	0,9	–	98,69	35,97	0,27	12,87	7,38	43,50	17,63	18,47
1	–	–	1	98,06	29,90	0,80	25,59	14,25	52,48	6,88	–

На практиці парову, вуглекислотну і паро-вуглекислотну конверсії проводять в трубчастих печах з підведенням теплоти за рахунок спалювання частини природного газу у між трубному просторі для нейтралізації ендотермічного процесу конверсії. Що стосується паро-кисневої і паро-киснево-повітряної конверсії, то її проводять в шахтних конверторах в одну ступінь, де перебігають одночасно ендо- і екзотермічні реакції.

#### Каталізатори конверсії метану

Для процесу конверсії метану розроблено та запропоновано різні каталізатори. Кращими каталізаторами для прискорення реакцій конверсії метану вважаються нікелеві, нанесені на різні підкладки (носії). Найважливішим фактором, що впливає на якість нікелевого каталізатора, є вибір носія, що забезпечує отримання каталізатора з достатньою механічною і термічною міцністю і високорозвиненою поверхнею. Найбільше застосування в якості носіїв знайшли: оксид алюмінію (глинозем), шамот, периклаз (плавлений оксид магнію) і кизельгур (діатоміт – природний матеріал). Кращими промоторами (активаторами) нікелевого каталізатора, нанесеного на оксид алюмінію, виявилися MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub>.

На вітчизняних заводах каталітичну конверсію метану проводять на нікелевих каталізаторах типу ГИАП-3, розроблених Державним інститутом

азотної промисловості (ДІАП). Каталізатори готують шляхом просочення прожареного таблеток  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  розчинами нітратів алюмінію і нікелю. При сушінні і помірному прожарюванні нітрат алюмінію розкладається з утворенням на поверхні носія плівки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а нітрат нікелю – з утворенням  $\text{NiO}$ . При подальшій обробці  $\text{NiO}$  відновлюється до елементарного нікелю. Готовий каталізатор містить 5%  $\text{Ni}$  (активний компонент), 94%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (носій), 1%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (промотор). В даний час розроблені і застосовуються вдосконалені наносні нікелеві каталізатори, наприклад ГІАП-3-6Н, ГІАП-16 і ін.

Нікелеві каталізатори, що застосовуються для конверсії метану, дуже чутливі до впливу сполук сірки. Сірководень або сіркоорганічні сполуки, що містяться в вихідному газі, реагують з каталізатором, утворюючи  $\text{NiS}$ . Сірководень і органічні сполуки сірки діють на каталізатор однаково, оскільки останні в умовах процесу конверсії метану перетворюються в  $\text{H}_2\text{S}$ .

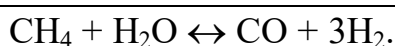
У процесі конверсії природного газу водяною парою і оксидом карбону (IV) на нікелевих каталізаторах можуть виникнути умови, при яких почнеться утворення твердої фази – вуглецю: наприклад,  $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$  або  $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ . Утворення вільного вуглецю призводить до зниження активності каталізатора, механічного руйнування гранул, зростання гідравлічного опору шару каталізатора. Тому необхідно суворе дотримання умов, що виключають утворення сажі (вуглецю) в процесі конверсії вуглеводнів. Завдяки надлишку водяної пари, що сприяє зсуву рівноваги в бік продуктів за реакцією  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$  мають запобіжник завуглецюванню каталізатору.

Конверсія метану водяною парою або сумішшю його з оксидом карбону (IV) на нікелевому каталізаторі в області температур 400-1000 °С при надлишку окиснювачів (насамперед водяної пари), що перевищує теоретично необхідний приблизно в 1,5 рази, протікає без утворення вуглецю. Конверсія гомологів метану при достатньому надлишку водяної пари в суміші також проходить без утворення сажі.

При подвійному надлишку водяної пари конверсія вуглеводневих газів, що містять до 7-8 %об. олефінів (ненасичені вуглеводні), на нікелевих

каталізаторах протікає в області температур вище 700 °С без виділення вільного вуглецю. При цих умовах швидкість реакції окислення вуглецю водяною парою на нікелевому каталізаторі більше, ніж швидкість розпаду олефінів до вуглецю (особливо при вмісті в каталізаторі калію або інших лужних металів).

Всі носії каталізаторів як змішаного, так і нанесеного типу є пористими тілами з різним ступенем пористості. Оскільки процес каталітичного риформінгу, через його виключно високу швидкість, протікає у зовнішній дифузійній області (швидкість підводу реагентів з потоку до зовнішньої поверхні каталізатору лімітує швидкість процесу конверсії в цілому), безпосередньо в процесі конверсії беруть участь тільки великі відкриті пори на глибину не більше 1 мм від зовнішньої поверхні гранул каталізатора. Тобто працює тонкий поверхневий шар каталізатору. В умовах гетерогенно-каталітичного процесу конверсія метану водяною парою по реакції (5.8) протікає послідовно через такі проміжні стадії:



Такий механізм процесу підтверджується тим, що на каталізаторі конверсії відбувається розпад метану на елементи, а також тим, що при нестачі водяної пари на каталізаторі відкладається вуглець.

Існує багато кінетичних рівнянь парової конверсії метану. Так, швидкість парової каталітичної конверсії метану під тиском до 4 МПа в реакторі ідеального витіснення описується рівнянням:

$$\boxed{-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = K \cdot \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}} \left( 1 - \frac{1}{K_1} \cdot \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)}, \quad (5.17)$$

де  $P_i$  - парціальний тиск компонента;  $\tau$  - час контакту;

$K$  - константа швидкості реакції (5.8);

$K_1$  - константа рівноваги реакції (5.8).

Необхідна температура в реакційних трубах з каталізатором підтримується за рахунок спалювання природного газу в міжтрубчастому просторі. Для спрощення розрахунків неадіабатичного реактора, яким є трубчаста піч, зводиться до розрахунку ізотермічного реактора при середній температурі:

$$T_c = 68,5 \cdot H^{0,46} + 823,$$

де  $H$  – довжина труби в зоні обігріву, м.

Константа швидкості розраховується при середній температурі:

$$\lg K = 6,3 - 4720/T_c.$$

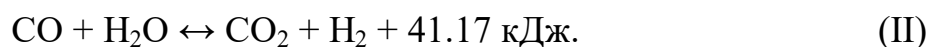
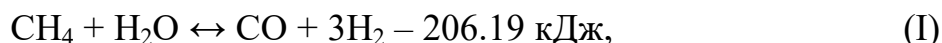
Константа рівноваги  $K_1$  розраховується при температурі на виході  $T$ :

$$\lg K_1 = -\frac{9840}{T} + 8.3431 \lg T - 2.059 \cdot 10^{-3} T + 0.178 \cdot 10^{-6} T^2 - 11.96$$

## Лекція 6. Пароповітряна конверсія метану

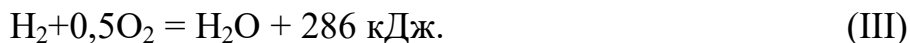
*. Фізико-хімічні основи. Термодинаміка, каталізатори, кінетика. Запобігання утворенню вуглецю. Технологічна схема і апарати двоступеневої конверсії природного газу. Конструкція трубчастої печі, реакційної труби і шахтного конвертору. Компресорне і насосне обладнання.*

Парова конверсія природного газу перебігає з ступенем конверсії  $\approx 70\%$  (залишкова концентрація метану у сухому газі 8-10%), при цьому конвертуються всі гомологи метану. Пароповітряна каталітична конверсія метану – друга ступінь конверсії природного газу (ПГ), що перебігає в шахтному реакторі на нікелевому каталізаторі згідно оборотних реакцій:



Фізико-хімічне обґрунтування цього процесу аналогічне паровій конверсії, що розглянуто в лекції 5: збільшення співвідношення пара/газ (при необхідності додається водяна пара до тої кількості, що залишилася після

парової конверсії) і збільшення температури на виході реактору до 1100 °С. В умовах конверсії вплив екзотермічної реакції (II) є незначним і компенсацію ендоефекту парової конверсії метану (I) проводять за рахунок горіння (враховуючи склад парогазової суміші, горіння є безполум'яним) частини водню (метану, CO):



При цьому з повітрям дозується необхідна кількість азоту для синтезу аміаку на відповідній наступній стадії процесу виробництва аміаку.

*Нагадаємо, що в першому наближенні можна розрахувати вищу (теоретичну) теплотворну здатність 1 м<sup>3</sup> водню: 286000/22,4=12768 кДж або 12768\*22,4/2=143000 кДж/кг Нижча теплотворна здатність водню складає 10800 кДж/м<sup>3</sup>..*

### Шахтний реактор пароповітряної конверсії

Шахтний реактор пароповітряної конверсії призначено для проведення практично повної конверсії метану, що залишився в газі після трубчастої печі, і додавання в склад отриманого технологічного газу необхідної кількості атмосферного азоту. Апарат згідно рисунку 6.1 має вертикально розташовану металеву обичайку з вуглецевої сталі. Верхня циліндрична частина слугує для змішування повітря і парогазової суміші (пгс). Завдяки невеликому об'єму цієї частини час перебування в ній дуже короткий (менше періоду індукції samozapalювання) і, в принципі, вибухонебезпечна суміш (метан, водень в складі пгс)) не вибухає. Конусна частина апарату є зоною горіння за реакцією (III). Нижня частина обичайки закінчується конічним днищем із двома боковими відводами конвертованого газу. У середині реактор футерований монолітним вогнетривким бетоном, товщиною біля 300 мм. Верхня частина апарату (футеровка) виконана з корунду (SiO<sub>2</sub>) високої чистоти.

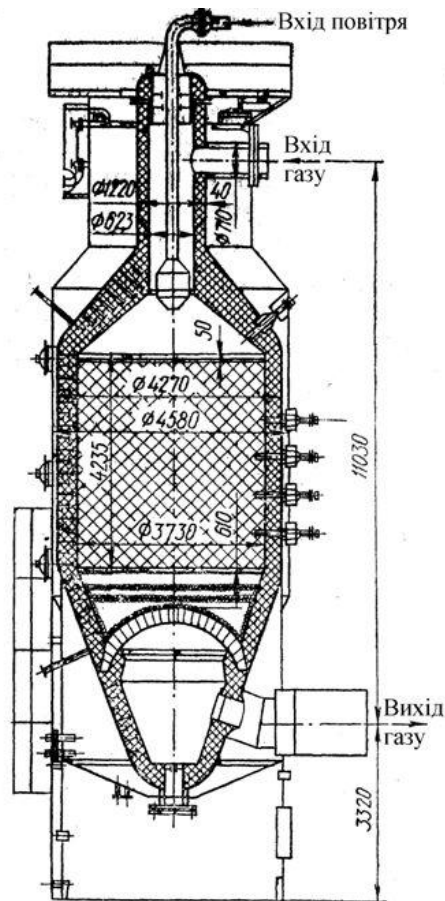


Рисунок 6.1 – Шахтний конвертор [2, 11].

Шахтний реактор зовні захищається водяною оболонкою – зовнішня температура не більше 60 °С. У блоці парового риформінгу природного газу він скомпонований із трубчастою піччю, котлами-утилізаторами й парозбірником.

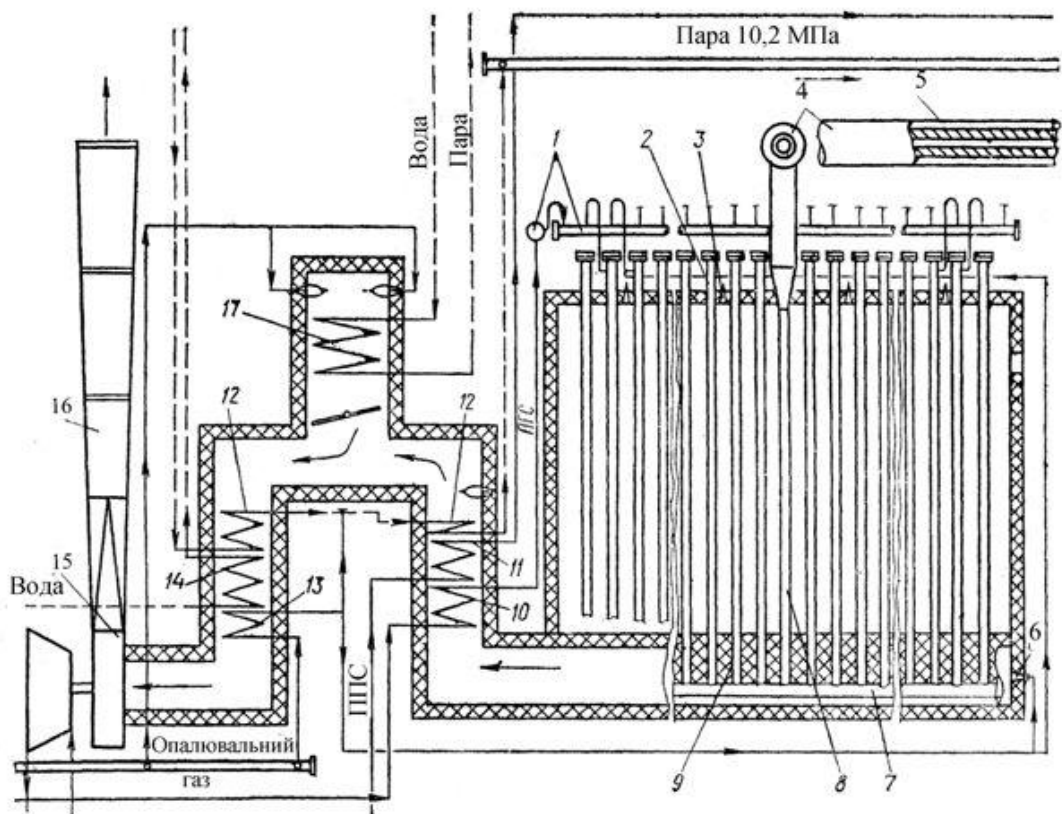
Конвертований газ при температурі 1080-1100 К поступає із трубчастої печі футерованим колектором у змішувач шахтного реактора, туди ж компресором подається технологічне повітря. Газ у корпус змішувача подається радіально, повітря – зверху. Температура пароповітряної суміші на вході в реактор складає 755-773 К. При змішуванні потоків швидкість витікання повітря із сопел розподільчого пристрою сягає 60 м/с, швидкість руху газу в циліндричній частині змішувача – 20 м/с. Теплове навантаження у вільному об'ємі шахтного реактору складає біля  $117 \cdot 10^6$  кДж/м<sup>3</sup>. Середня температура парогазової суміші над каталізатором після зв'язування кисню повітря горючими компонентами конвертованого газу, головним чином воднем,

дорівнює 1573 К (1300 °С). В процесі конверсії температура падає і на виході складає 1100 °С – за цієї температури залишковий вміст метану менше 0,5%.

Схема завантаження апарату: на опорне склепіння, яке виготовлено з фасонних корундових виробів, розташовують три шари корундових кульок із діаметрами відповідно 70, 50 і 20 мм; потім – нікелевий каталізатор із кілець або циліндрів у кількості 32 м<sup>3</sup>; далі – 6 м<sup>3</sup> алюмо-хромового каталізатору і на нього за периметром апарату розташовують кругову корундову цеглу, а потім усю поверхню каталізатора закривають щільно розташованими шестигранними корундовими плитами, які мають по 12 або 9 отворів для проходження газу. Плитки в центрі отворів не мають. Така конструкція корундової решітки над шаром каталізатора забезпечує низькі температурні градієнти у поперечному перерізі шару каталізатора й рівномірне розподілення потоків газу. Загальний гідравлічний опір апарату при проектному навантаженні не повинен перевищувати 0,1 МПа. Температура газу на виході із реактора знаходиться у діапазоні 1273–1373 К.

#### Трубчаста піч парової конверсії природного газу

У сучасних установках виробництва аміаку, метанолу й водню великої потужності найбільше розповсюдження одержали прямооточні багаторядні трубчасті печі з верхнім полум'яним обігрівом. Трубчаста піч (рисунок 6.2) має два блоки, які об'єднані в один агрегат: топкової (радіаційної) камери і блоку використання теплоти димових газів (камери конвекції) з допоміжною піччю 17. До основних переваг таких печей відносяться їх компактність і відносно невеликі теплові втрати. У радіаційній камері паралельно встановлено дванадцять трубних екранів, кожний з яких об'єднує сорок дві реакційні труби (всього 504 труби – потужність по аміаку 1360 т/добу). Діаметр реакційної труби 114 x 21 мм, висота близько 11 м, довжина частини, що обігрівається, 9 м, матеріал жароміцна сталь типу 45Х25Н20С.



1, 4, 7 – колектори; 2 – реакційні труби; 3 – пальники; 5 – водяна оболонка; 6 – додаткові пальники; 8 – газовідвідні труби; 9 – газохід ДГ; 10, 11, 12, 13, 14 – підігрівачі; 15 – димосмок; 16 – димова труба; 17 – допоміжна піч.

Рисунок 6.2 – Трубчаста піч [2, 11].

Труби кожного ряду уварені в нижній збірник-колектор із кроком поміж трубами 230 мм. Колектор діаметром  $142 \times 19$  мм виготовлений із нікелю, футерований блоками з легкого вогнетривкого бетону. Реакційні труби закріплені до балок на пружинах; секції труб вільно розташовані в топковому просторі. При нагріванні печі відбувається рівномірне збільшення довжини труб усього ряду (секції). Кільцеві зазори поміж реакційними трубами й склепінням топкової камери ущільнюють вогнетривкими сальниковими пристроями.

Парогазова суміш (ПГС) із секційних колекторів 1 рівномірно розподіляється газопідвідними трубками поміж реакційними трубами 2. У реакційних трубах на нікелевому каталізаторі перебігає парова конверсія

вуглеводнів. Конвертований газ із труб поступає в секційні колектори 7 і за газовідвідними трубами 8 поступає в загальний збірний колектор 4, який футерований теплоізоляційним бетоном і розміщений у водняній оболонці 5. Далі конвертований газ поступає в змішувач шахтного реактора пароповітряної конверсії.

Топкова камера футерована високоякісним легким шамотом. Загальна товщина футерівки складає біля 150 мм. Температура зовнішньої металевої обшивки печі не повинна перевищувати 330 К. Вогнетривкі блоки склепіння топкової камери підвішені на металевих шарнірних крюках. Камера має оглядові вікна, люки-лази та облицьована зварним кожухом товщиною 5 мм.

Обігрівання реакційних труб здійснюється факельними інжекційними пальниками 3, котрі розташовані в склепінні камери поміж рядами реакційних труб, 12 рядів реакційних труб обігриваються пальниками (13 рядів по 20 шт.). Димові гази відводяться через газоходи 9, що розташовані поміж трубними екранами, і при температурі 1173–1370 К направляються в конвективну камеру. У торцевій стіні кожного газоходу встановлено додаткові пальники 6, необхідні для розігрівання печі. Після досягнення нормального режиму роботи печі ці пальники повністю відключаються.

Димові гази після конвективної камери димосмоками 15 при температурі не більше 433–473 К викидаються через димову трубу 16 в атмосферу. Завдяки димосмоку у печі створюється розрідження, що сприяє підводу повітря до пальників (рос. горелки).

Контроль за температурним режимом печі й управління усіма технологічними процесами здійснюється з центрального пульта управління (ЦПУ). Основним недоліком реакційної камери трубчастої печі цього типу є те, що відключити одну або декілька реакційних труб (при їх аварійному стані – утворення свищів, наприклад) без зупинки всього агрегату неможливо.

На рисунку 6.3 надано ескіз одного з варіантів реакційної труби.

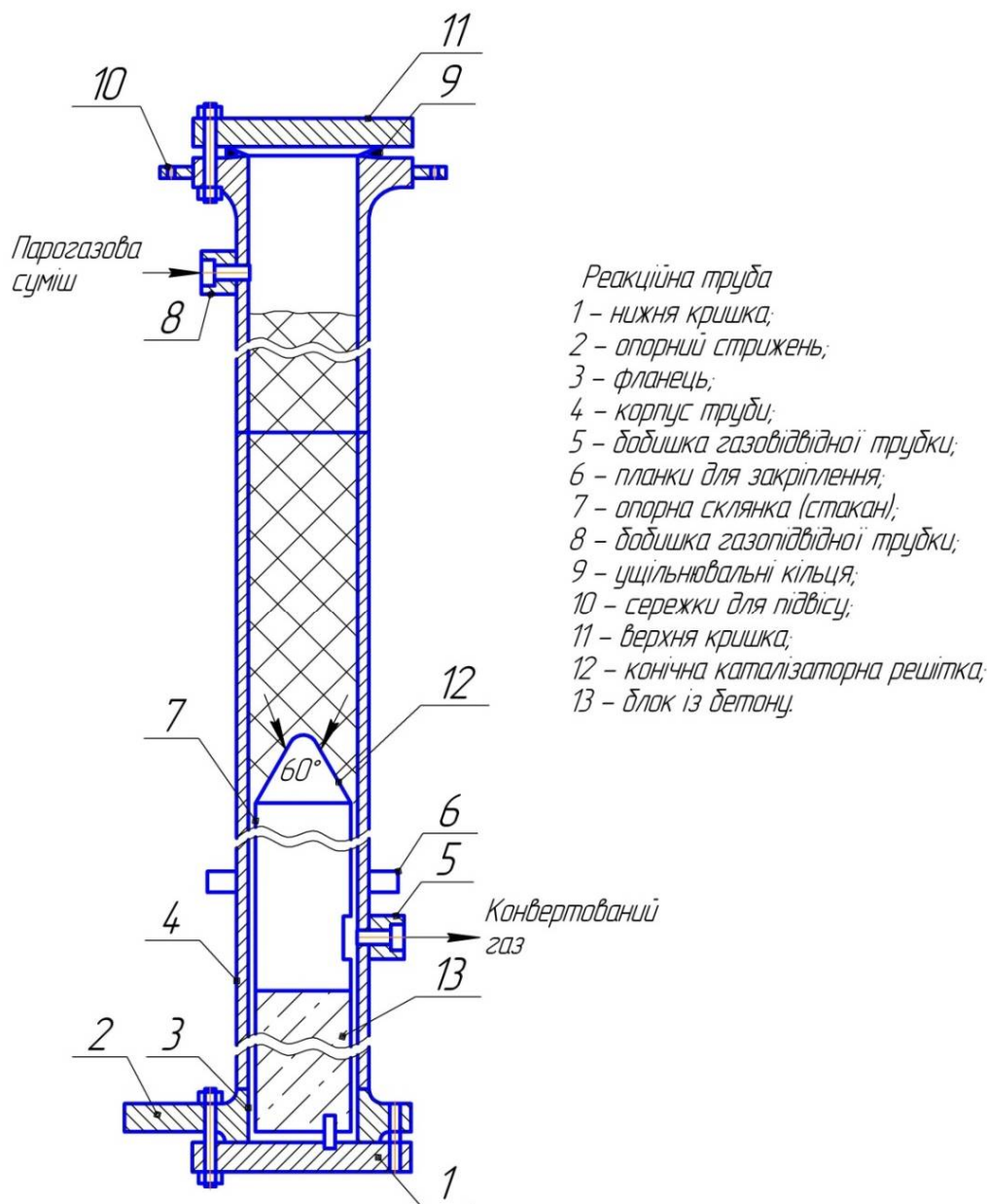


Рисунок 6.3 – Реакційна труба [2,11].

У блоці, де використовується теплота димових газів, розташовані наступні по ходу димових газів підігрівачі: підігрівач початкової парогазової суміші 10, підігрівач пароповітряної суміші (ППС) 11, два ступеня пароперегрівача пару (10,8 МПа) 12, економайзер живильної води 14, підігрівач топкового газу 13. Продуктивність трубчастої печі за природним газом складає 38–40 тис. нм<sup>3</sup>/год. (приблизно 650-700 м<sup>3</sup> технологічного газу на 1 т аміаку). Порядку 500 м<sup>3</sup> ПГ/т аміаку подається на спалювання. Таким чином

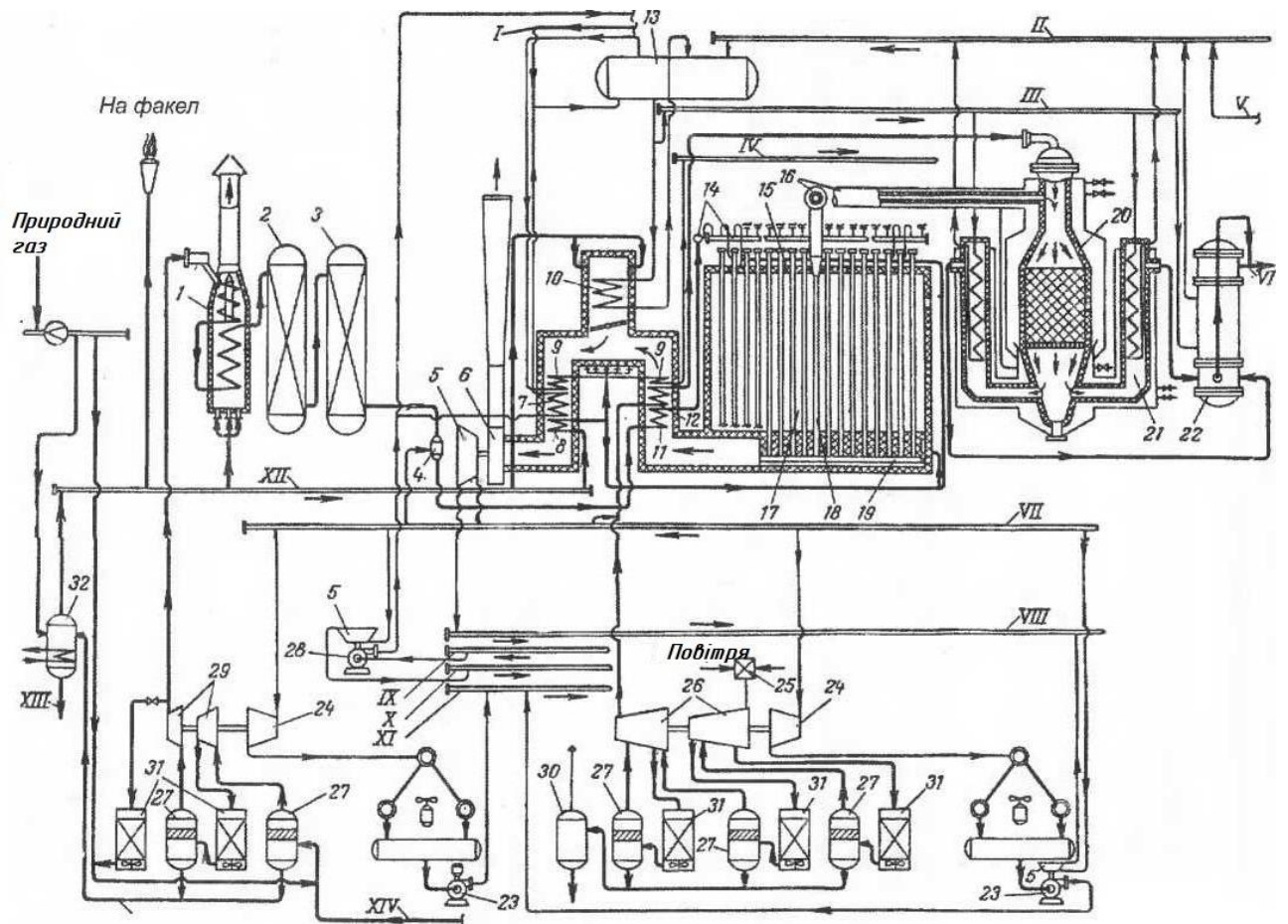
до 1150-1200 м<sup>3</sup> ПГ витрачається на 1т аміаку, що складає у грошах до 70% від його собівартості.

Діаметр реакційної труби 114 x 21 мм, висота близько 11 м, довжина частини, що обігрівається, 9 м, матеріал жароміцна сталь типу 45X25H20C. Термін експлуатації реакційної труби 7-10 років. Конструкція реакційної труби відповідає матмоделі РІВ – реактору ідеального витиснення (велике співвідношення довжини і діаметру), що враховується у кінетичному розрахунку об'єму каталізатору.

Ще один опис потоків у трубчастій печі надано нижче – дивись коментарі до рисунку 6.4.

Природний газ з заводського колектора під тиском близько 12 атм проходить через витратомір і після цього ділиться на два потоки – технологічний і паливний (рисунок 4). Один потік, що йде на конверсію, змішують в співвідношенні приблизно 10:1 з азото-водневою сумішшю, що надходить з відділення синтезу аміаку, і направляють в сепаратор 27 для відділення вищих вуглеводнів, що знаходяться в крапельно-рідкому стані. Потім газ направляють на стискання в двоступеневий турбокомпресор 29, між ступенями якого встановлені повітряний холодильник 31 і сепаратор газового конденсату 27.

З компресора газ під тиском близько 40 атм при температурі 130-140 °С надходить в радіаційно-конвективний вогневий підігрівач 1, звідки виходить при 400 °С. Потім його направляють в апарат 2 гідрування сірковмісних органічних сполук до сірководню на алюмо-кобальт-молібденовому каталізаторі. У двох послідовно встановлених адсорберах 3 (на схемі показаний один) відбувається очищення газу від сірководню поглиначем на основі цинку до вмісту сірки не вище 0,5 мг/м<sup>3</sup> газу. Далі природний газ змішують у змішувачі 4 з водяною парою в співвідношенні пар: газ ~ 4.



*I – живильна деаерована вода; II – насичена пара  $P=106$  атм; III – живильна вода; IV – перегріта пара на турбіну компресору відділення синтезу аміаку; V – пара від котла першої ступені конверсії CO; VI – газ на конверсію CO; VII – пара  $P=40$  атм; VIII – пара  $P = 3,5$  атм; IX – вода живильна деаерована; X – пара  $P = 7$  атм; XI – паровий конденсат; XII – газ для опалювання; XIII – викид рідких вуглеводнів; XIV – азотоводнева суміш.*

1 – вогневий підігрівач; 2 – реактор гідрування сірковмісних сполук; 3 – адсорбер;  
 4 – змішувач; 5 – турбіни з протитиском; 6 – димосмок; 7 – економайзер; 8 – підігрівач;  
 9 – пароперегрівач; 10 – допоміжний котел; 11 – підігрівач парогазової суміші;  
 12 – підігрівач повітря; 13 – парозбірник; 14 – колектор парогазової суміші;  
 15 – реакційні труби; 16 – загальний верхній колектор конвертованого газу;  
 17 – трубчатая піч; 18 – секційна труба для відведення конвертованого газу; 19 – нижній секційний колектор;  
 20 – шахтний реактор; 21 – котел-утилізатор першого ступеня; 22 – котел-утилізатор другого ступеня;  
 23 – насоси парового конденсату;  
 24 – конденсаційні турбіни; 25 – повітряний фільтр; 26 – турбокомпресор технологічного повітря;  
 27 – сепаратори; 28 – насос живильної води; 29 – газовий турбокомпресор;  
 30 – відстійник; 31 – повітряні холодильники; 32 – дегазатор

Рисунок 6.4 – Енерготехнологічна схема виробництва технологічного газу [2].

Отриману парогазову суміш направляють в підігрівач 11, розташований в конвективній камері трубчастої печі, де температура її підвищується до 500-550 °C за рахунок теплоти димових газів. Нагріта парогазова суміш надходить в

розподільні колектори 14, з яких вона через підвідні трубки при тиску 37 атм потрапляє в реакційні труби 15, встановлені в радіаційній камері 17 трубчастої печі. У реакційних трубах на нікелевому каталізаторі відбувається конверсія природного газу водяною парою.

Теплоту, необхідну для реакції, отримують спалюванням природного газу в міжтрубному просторі печі. З реакційних труб конвертований газ при температурі 800-830 °С з вмістом близько 10% залишкового метану проходить через нижні секційні колектори 19 і секційні підйомні газовідвідні труби 18, розташовані в просторі печі, що обігривається.

Звідси газ потрапляє в верхній колектор 16, футерований теплоізоляційним бетоном і поміщений в водяну сорочку.

Далі газ надходить в змішувач шахтного реактора 20. Сюди ж компресором 26 під тиском 32 атм нагнітається технологічне повітря, очищене від механічних домішок у фільтрі 25 і нагріте в теплообміннику 12 до 500 °С. У вільному просторі верхньої частини шахтного реактора 20 частина водню, метану та оксиду карбону конвертованого газу, що надходить з трубчастої печі, згоряє з киснем повітря, при цьому виділяється теплота, необхідна для компенсації ендотермічної реакції метану з водяною парою на нікелевому каталізаторі.

Процеси часткової парової конверсії в трубчастій печі і остаточної пароповітряної конверсії в шахтному реакторі жорстко пов'язані з матеріальним і тепловим потокам. У шахтний реактор 20 підводять таку кількість технологічного повітря, щоб, по-перше, забезпечити вміст залишкового метану, що не перевищує заданого значення (0,3 %), і, по-друге, отримати технологічний газ з співвідношенням  $(CO + H_2) / N_2 = 3,0-3,05$ .

З нижньої частини шахтного реактора 20 конвертований газ під тиском 32 атм і при температурі 980-1000 °С надходить в котли-утилізатори першого і другого ступеня. Перша високотемпературна ступінь 21 складається з двох парогенераторів, розташованих симетрично по відношенню до шахтного реактора 20. На другу ступінь 22 надходить технологічний газ при температурі

близько 600 °С. Шахтний реактор 20 і перший ступінь котла-утилізатора 21, як і загальний колектор 16, забезпечені водяним контуром.

Технологічний газ з котла-утилізатора другого ступеня при тиску 27 атм і температурі близько 400 °С, що містить (в % на сухий газ) 8,4 CO<sub>2</sub>, 11,2 CO, 57,6 H<sub>2</sub>; 22,5 N<sub>2</sub> і 0,3 CH<sub>4</sub>, із співвідношенням пара/газ = 0,7 надходить на подальшу переробку в апарати конверсії оксиду вуглецю (II).

Другий потік природного газу, призначений для спалювання в трубчастій печі, вогневому підігрівачі і топках допоміжного і пускового котлів, надходить в дегазатор 32. В цей апарат скидають також газовий конденсат природного газу з сепаратора 27 і проміжних холодильників 31 компресора 29. Легкі фракції конденсату випаровуються при нагріванні дегазатору *глухим* (через стінку) паром і збагачують паливний газ.

*Примітка.* *Гострий пар* – подається безпосередньо у рідке середовище.

Частина паливного газу підігрівається в теплообміннику 8 і при температурі близько 150 °С подається в склепінні пальники для спалювання в міжтрубному просторі трубчастої печі, потім в додаткові пальники, встановлені в конвективній частині трубчастої печі перед пароперегрівачем 9, і в допоміжні тунельні пальники, встановлені в газоходах радіаційної частини трубчастої печі. Інша частина паливного газу спалюється в вогневому підігрівачі 1, допоміжному котлі 10 і (при пуску агрегату) в топці пускового котла (на схемі не показаний). Димові гази при температурі 1000-1070 °С з радіаційної камери потрапляють в камеру конвективного теплообміну печі 17 і далі при температурі близько 160 °С викидаються в атмосферу двома димосмоками 6 (на схемі показаний один) через димову трубу. Живильна деаерована хімічно очищена (знесолена) вода при температурі 100 °С нагнітається насосом 28 під тиском 110 атм в економайзер (водопідігрівач) 7 і теплообмінники, що знаходяться у відділеннях метанування залишкових кількостей CO і CO<sub>2</sub> і синтезу аміаку. Тут вона підігрівається до 300 °С і надходить в парозбірник 13, а потім - у допоміжний котел-утилізатор 10, вбудований в конвективну частину трубчастої печі, в котли-утилізатори 21 і 22, встановлені після шахтного

реактора 20, і в котел-утилізатор після конвертора СО першого ступеня (на схемі не показаний). Насичена пара з котлів-утилізаторів під тиском 106 атм при температурі 314 °С повертається в парозбірник 13, проходить пароперегрівач 9 і під тиском 101 атм при 480 °С надходить на основну турбіну компресора синтез-газу у відділення синтезу аміаку (на схемі не показаний), що працює з протитиском. Частина пари середнього тиску з основної турбіни під тиском 41,5 атм при 370 °С надходить в змішувач 4 для конверсії природного газу в трубчастій печі. Всі ці турбіни замість електромоторів обертають вали компресорів 26 і 29, димосмоку 6 і насосів 23 і 28.

Наведена схема є енерготехнологічною – використовується і утилізується теплота одних потоків для підігріву інших. Насамперед це стосується виробництва водяної пари в котлах – утилізаторах, а також теплообмінних елементів конвективної зони трубчастої печі.

*В рамках СРС за матеріалами дисципліни ПАХТ розглянути компресорне і насосне обладнання за технологічною схемою рис.4.*

## **Лекція 7. Парова конверсія оксиду карбону (II)**

*Фізико-хімічні основи конверсії оксиду вуглецю (II) парю. Термодинаміка, каталізатори СТК і НТК, кінетика. Технологічна схема двоступеневої конверсії. Елементи енерготехнології. Радіальні і полицні конвертори оксиду вуглецю (II), їх переваги і недоліки.*

В результаті конверсії метану різними окиснювачами отримують газову суміш, що складається в основному з оксидів карбону, азоту і водню. Наступною технологічною стадією є реакція конверсії оксиду карбону (II) водяною парю по реакції:



Цей процес настільки широко використовується в промислових масштабах, що став одним з найбільш важливих методів отримання водню. До

того ж, з огляду на заміну вуглеводневої сировини кам'яним вугіллям (газифікація вугілля – див. лекцію 23) та використання біогазу, дана реакція буде однією з основних для отримання водню.

Виходу водню сприяє застосування знижених температур. Тиск не впливає на термодинамічну рівновагу, проте позитивно позначається на швидкості конверсії та продуктивності системи.

Константи рівноваги реакції (7.1) описуються рівнянням:

$$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{C_{CO} C_{H_2O}}, \quad (7.2)$$

де  $P_{CO}$ ,  $P_{CO_2}$ ,  $P_{H_2}$ ,  $P_{H_2O}$  – рівноважні парціальні тиски компонентів;

$C_{CO_2}$ ,  $C_{H_2}$ ,  $C_{CO}$ ,  $C_{H_2O}$  – концентрації, об'ємні (молярні) % або частки.

Залежність константи рівноваги від температури описується рівнянням:

$$\lg K_p = 2217,5/T + 0,297 \cdot \lg(T) + 0,0003525 \cdot T - 5,08 \cdot 10^{-8} \cdot (T^2) - 3,26.$$

Виразивши парціальні тиски через рівноважну ступінь перетворення  $x_p$  і початкові концентрації учасників реакції, отримуємо:

$$K_p = \frac{(c_0 + a_0 \cdot x_p) \cdot (b_0 + a_0 \cdot x_p)}{(a_0 - a_0 \cdot x_p) \cdot (n_0 - a_0 \cdot x_p)}, \quad (7.3)$$

де  $a_0$ ,  $b_0$  і  $c_0$  — відповідно початкові концентрації CO, H<sub>2</sub> та CO<sub>2</sub>, частки;

$n_0$  — відношення об'ємів водяної пари і сухого газу у вихідній пгс.

Користуючись цим рівнянням, можна розрахувати рівноважну ступінь перетворення для різних умов, задаючись температурою процесу, складом вихідного газу і співвідношенням пара/газ. Діленням чисельника і знаменника рівняння (7.3) на  $a_0$  і вирішуючи отримане рівняння відносно  $x_p$  отримуємо [2]:

$$x_p = \frac{K_p \cdot (1+n_1) + n_2 + n_3 - \sqrt{[K_p \cdot (1+n_1) + n_2 + n_3]^2 + 4 \cdot (K_p - 1) \cdot (n_2 \cdot n_3 - K_p \cdot n_1)}}{2 \cdot (K_p - 1)}, \quad (7.4)$$

де  $n_1$  – співвідношення пара/CO в вихідній суміші;

$n_2$  – співвідношення CO<sub>2</sub>/CO в вихідній суміші;

$n_3$  – співвідношення H<sub>2</sub>/CO в вихідній суміші.

Аналіз промислових і літературних даних показує, що збільшення співвідношення пара/газ вище, ніж  $n_0 = 2$  недоцільно, оскільки в цьому випадку рівноважна ступінь перетворення CO підвищується незначно. Взагалі співвідношення пара/газ на стадії конверсії CO визначається відповідним співвідношенням на стадії парової конверсії природного газу. Тобто після двоступеневої конверсії природного газу співвідношення пара/CO сягає 5-8 – великий надлишок пари.

Оптимальна температура процесу визначається типом і активністю каталізатора, заданим ступенем перетворення CO і вибором технологічної схеми конверсії CO. Зауважимо, що конструкції реакторів конверсії CO (рисунок 7.2) не дозволяють підтримувати оптимальний температурний режим. Нагадаємо, що оптимальному режиму відповідає екстремум функції. Отже, мова йде, скоріше, про раціональний режим: початкова температура дорівнює температурі запалювання каталізатор – чим нижче, тим краще (сприяє зсуву рівноваги в бік утворення водню). Це, в свою чергу, залежить від якості каталізатору. Кінцева температура визначається термічною стійкістю каталізатору.

У промислових умовах процес перетворення оксиду карбону (II) проводять в дві ступені. У першій ступені на оксидному середньо температурному залізохромовому каталізаторі підтримують температуру 653-743 К (380-470 °С), забезпечуючи високу інтенсивність процесу, не побоюючись неповного перетворення CO, обумовленого станом рівноваги. До речі температура 380-400 °С визначається умовами виходу газу з котла-утилізатору, встановленому після шахтного реактору конверсії метану. У другій ступені на низькотемпературному каталізаторі при 500-550 К і низької концентрації CO на вході в другий шабель (3-6%об.) Процес проводять фактично до рівноваги. Така схема дозволяє підвищити ступінь перетворення оксиду карбону (II) і збільшити вихід основного продукту – водню.

## Каталізатори конверсії оксиду карбону (II)

Реакція конверсії оксиду карбону (II) водяною парою має достатню швидкість лише в присутності каталізаторів. На прискорення цього процесу впливають оксиди заліза, хрому, кобальту, нікелю. Оксиди міді володіють більшою активністю, ніж оксиди заліза, проте в силу своєї швидкої отруюваності сірчистими сполуками вони довгий час не знаходили широкого застосування. Останнім часом при здійсненні тонкої очистки технологічних газів від сірчистих сполук розроблені низькотемпературні цинкхромомідні каталізатори конверсії (НТК).

Довгий час для конверсії оксиду карбону (II) використовували каталізатор на основі магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (єдиний оксид з магнітними властивостями). Потім він був удосконалений введенням оксиду хрому, який перешкоджає росту кристалів  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (отримують прожарюванням солі або гідроксиду, це не відновлений каталізатор), що дозволило збільшити термін служби каталізатора до трьох і більше років. В даний час, як в нашій країні, так і за кордоном широкого поширення набули порівняно дешеві середньо температурні залізохромові (90 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 8 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) каталізатори (СТК). Відновлення СТК до активної форми  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  відбувається при пуску реактору продуктами конверсії метану  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$ . Магнетит можна представити як  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  – ферит заліза, його відносять до каталізаторів шпинельного типу (кубічна сингонія). На кафедрі ТНР, В та ЗХТ розроблено спосіб регенерації відпрацьованого каталізатору СТК, який полягає в його розчиненні в нітратній кислоті, осадженні аміаком гідроксидів заліза і хрому з наступним прожарюванням і таблетуванням отриманих оксидів.

Сіркоорганічні сполуки, сірководень, а також сполуки фосфору, арсену, кремнію, хлору є отрутою для залізо-хромових каталізаторів конверсії  $\text{CO}$ . Негативно впливають на них також солі жорсткості, пил і сажа.

Сірководень реагує з каталізатором по реакції:



Залежно від температури і співвідношення пара/газ можливе як поглинання сірки каталізатором, так і виділення її в парогазову суміш. Сульфід заліза, що утворюється при взаємодії сірководню з каталізатором, прискорює реакцію конверсії СО, проте його активність істотно нижча, ніж оксиду заліза.

До розряду низькотемпературних каталізаторів слід віднести оксидний цинк-хром-мідний каталізатор (НТК-4). Він дозволяє проводити процес при 450-520 К. Активність цього каталізатора (константа швидкості) в порівнянні з закордонними зразками характеризується даними, наведеними в таблиці 7.1. В його склад входить сполука шпинельного типу  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .

Таблиця 7.1 – Значення констант швидкості реакції для різних каталізаторів [9]

Каталізатор	Розмір таблетки, мм	Константи швидкості, год <sup>-1</sup> , при			Механічна міцність по торцю, кг/см <sup>2</sup>
		500 К	520 К	450 К	
НТК-4 (РФ)	5×5	3,65	4,1	1,75	230
С-18-1 (США)	3×6	3,8	3,65	1,79	191
52-А (Велика Британія)	3,75×5,5	3,55	3,42	2,08	330

Процес конверсії на цьому каталізаторі навіть при невисокому тиску перебігає у внутрішньо дифузійній області, тому важливо вдосконалити його пористу структуру, не зменшуючи її механічної міцності. Проведено роботи з удосконалення середньо температурного залізохромового каталізатора шляхом активації його різними лужними промоторами (наприклад, КОН). В результаті отримано високоактивний залізохромовий каталізатор, який за своєю активністю в два рази перевершує застосовуваний нині (константа швидкості реакції при 623 К в стандартних умовах становить 2,5 нсм<sup>3</sup>/(г·с) замість 1,3 нсм<sup>3</sup>/(г·с) для звичайного каталізатора. Випробування такого каталізатора в промислових конверторах оксиду карбону (II) показали, що вміст СО в

конвертованому газі на виході з шару каталізатора знизився від 2,3-2,5% (об.) до 1,4-1,7% (об.). А це, в свою чергу, дозволило збільшити коефіцієнт використання сировини і отримати додаткову кількість аміаку.

### Кінетика конверсії оксиду карбону (II)

Кінетику реакції конверсії оксиду карбону (II) на різних каталізаторах вивчали багато авторів. У навчальному посібнику з виробництва технологічного газу надано алгоритми розрахунків з використанням певних кінетичних рівнянь. Далі надається приклад одного з кінетичних рівнянь.

Дослідження, проведені Г.Г. Щібря, Н.М. Морозовим і М.І. Тьомкіним на середньо температурному залізохромовому і низько температурному цинк-хром-мідному каталізаторах, показали, що швидкість реакції підпорядковується залежності:

$$w = k \cdot \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O} - K \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{A \cdot p_{H_2O} - p_{CO_2}},$$

де  $w$  — швидкість реакції;

$k$  — константа швидкості прямої реакції;  $K$  — константа рівноваги;

$A$  — коефіцієнт, який залежить від температури.

У промислових умовах, коли процес конверсії CO здійснюється у внутрішньо дифузійній області, гальмування реакції дифузійними чинниками відбувається в порах каталізатора і змінюється в залежності від температури (перший закон Фіка:  $W = -D \cdot F \cdot dC/dr$ ). Аналіз закону Фіка вказує на те, що активність каталізатора залежить від пористої структури (впливає на коефіцієнт дифузії  $D$ ) і розмірів його гранул (впливає на поверхню  $F$  і градієнт концентрації  $dC/dr$ ).

Що стосується вибору раціонального тиску на стадії конверсії, то він визначається тиском парогазової суміші після шахтного конвертору метану.

Оскільки, парова конверсія CO протікає без зміни об'єму, то тиск не впливає на термодинамічну рівновагу (згідно принципу Ле-Шательє), але позитивно діє на збільшення швидкості процесу, продуктивності системи та

інтенсивності (таблиця 7.2).

Інтенсивність – об’ємна швидкість:  $\text{м}^3 \text{газу}/(\text{м}^3 \text{кат} \cdot \text{год}) = \text{год}^{-1}$ .

Таблиця 7.2 – Залежність об’ємної швидкості від тиску

Тиск, Па	$0,98 \cdot 10^5$	$1,67 \cdot 10^5$	$9,8 \cdot 10^5$	$19,6 \cdot 10^5$	$39,2 \cdot 10^5$
Об’ємна швидкість по сухому газу, $\text{год}^{-1}$	256 – 300	300 – 400	800 – 900	1500 – 1700	2000 – 3000

Реакція в промислових умовах протікає в два ступеня на каталізаторах в інтервалі температур 673-753 К (на середньо температурному каталізаторі СТК) і 453-553 К (на низькотемпературному каталізаторі НТК).

Виходу водню сприяють понижені температури, тому конверсію СО бажано проводити при можливо більш низькій температурі. Зменшення залишкового вмісту СО може бути досягнуто при зниженні температури або підвищенні в газі концентрації водяної пари. Нижня температурна межа визначається умовами конденсації водяної пари.

Температура вздовж шару каталізатора змінюється лінійно за адіабатичним законом [2]:

$$T = T_1 + \frac{N_{CO}^0 \cdot q}{\bar{c}_p} \cdot x = T_1 + \lambda \cdot x,$$

де  $T_1$  - початкова температура, К;

$q$  - тепловий ефект реакції,  $q = 41200$  Дж/моль;

$\bar{c}_p$  - середня теплоємність суміші,  $\bar{c}_p = 31,4$  Дж/(моль·К);

$x$  – фактична ступінь перетворення, частки;

$\lambda$  - коефіцієнт адіабатичного розігріву;

$N_{CO}^0$  – вихідна концентрація СО в пгс, частка об. (молярна).

Вище наведене рівняння отримують з теплового балансу без теплообміну з довкіллям (при незмінній кількості  $n$  кмоль):

$$n \cdot \bar{c}_p \cdot t_1 + n \cdot N_{CO}^0 \cdot x \cdot q = n \cdot \bar{c}_p \cdot t$$

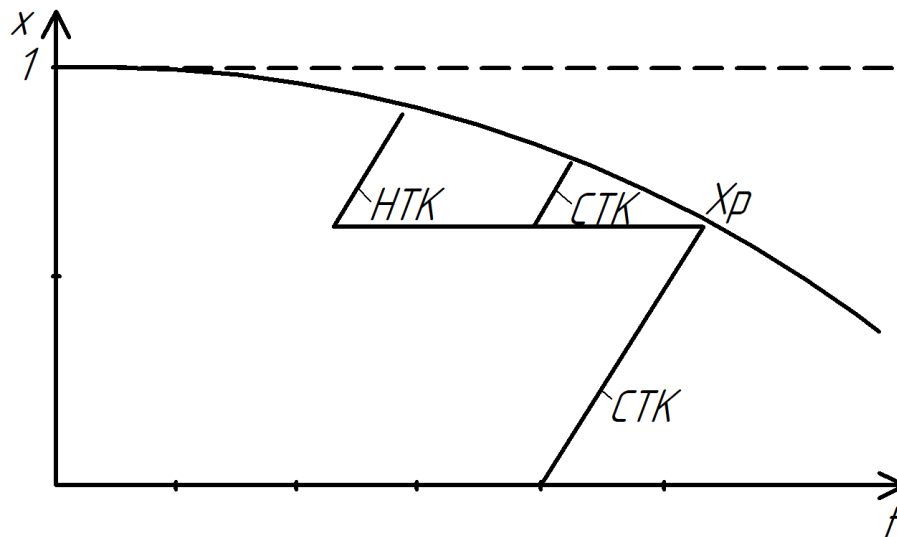


Рисунок 7.1 – Залежність ступеня конверсії від температури (ілюстрація).

Ще 50 років тому використовували на обох ступенях конверсії СТК, при цьому кінцева концентрація СО сягала 2-4 %. Після чого реалізовували абсорбційне очищення від СО мідноаміачним розчином. Застосування НТК дозволили зменшити концентрацію СО на виході до 0,5 % і впровадити подальше каталітичне тонке очищення гідруванням СО до метану.

Конструкції конверторів СО представлено на рисунку 7.2.

Поличний (аксіальний) реактор є конструктивно простішим. До того ж є можливість завантаження шару адсорбенту (лобовий шар) для поглинання сірковмісних сполук. Саме тому ця конструкція застосовується на другому ступені конверсії, де завантажують низькотемпературний каталізатор НТК, який є чутливим до каталітичної отрути - сірковмісних сполук.

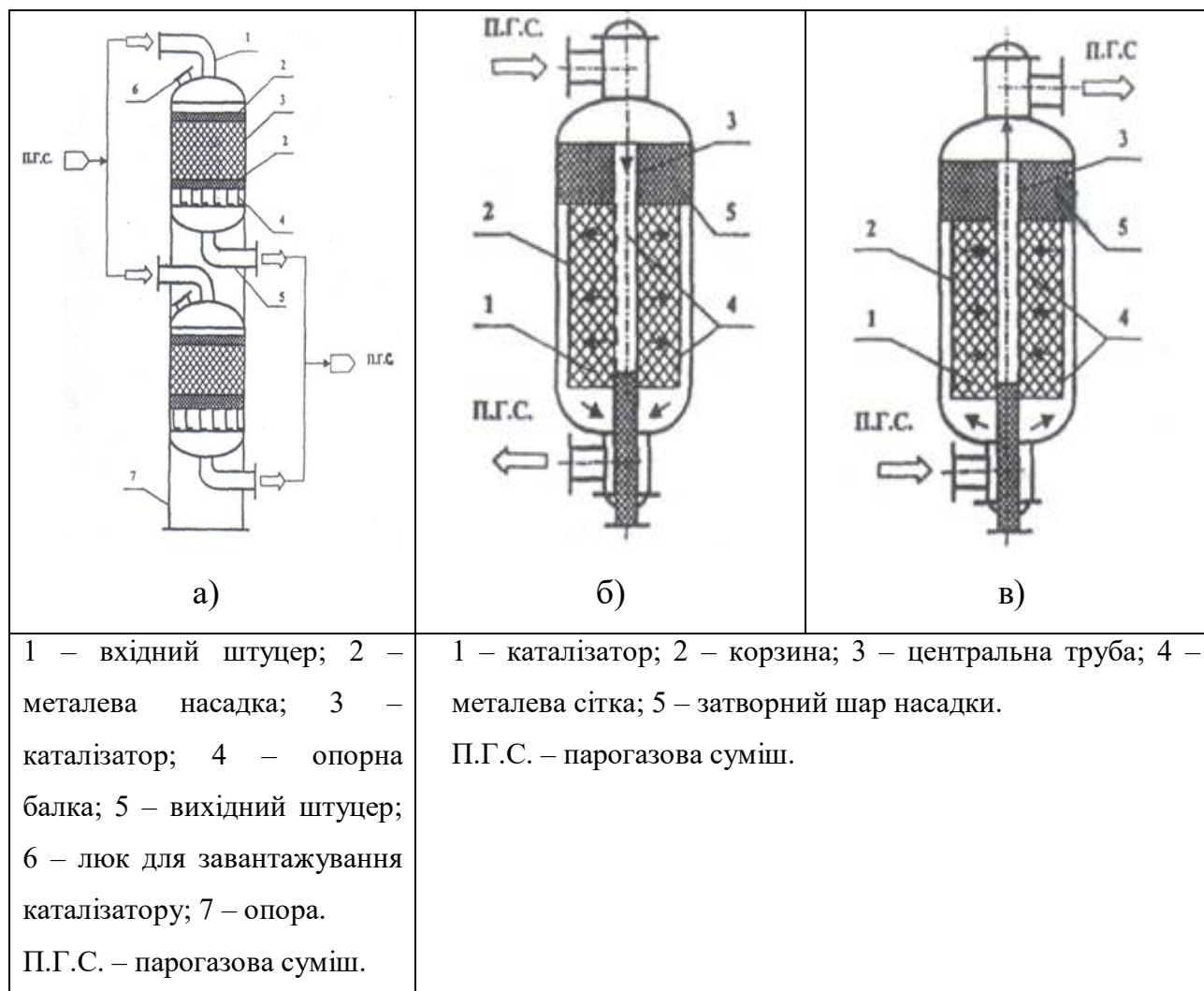


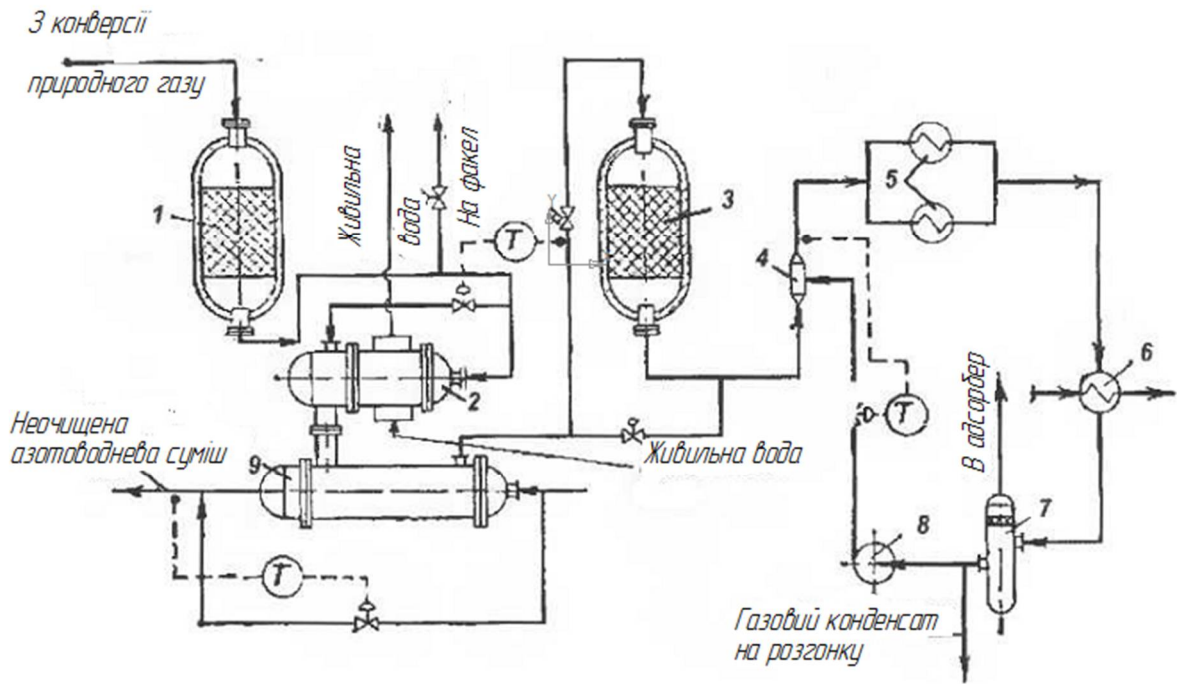
Рисунок 7.2 – Апарати конверсії СО ( а) аксіальний реактор конверсії СО з полицями; б) радіальний апарат (рух ПГС від центру до периферії); в) радіальний апарат (рух ПГС від периферії до центру) [2, 14].

Перевагою радіальних конверторів є менший гідравлічний опір, що є пропорційним висоті (товщині) шару каталізатору і квадрату лінійної швидкості. Фіктивна лінійна швидкість (м/с) визначається діленням витрати газу ( $\text{м}^3/\text{с}$ ) на величину площі ( $\text{м}^2$ ), перпендикулярну потоку. Саме ця площа з геометричних причин є більшою для радіальних реакторів і при однаковій витраті парогазової суміші лінійна швидкість в цьому випадку є меншою, а гідравлічний опір, відповідно, значно меншим.

Схема двоступеневої парової конверсії СО надана на рисунку 7.3.

Парогазова суміш з котла-утилізатору (після шахтного конвертору метану) з температурою не вище  $400^{\circ}\text{C}$  поступає у конвертор 1 оксиду карбону (II) I ступені (рисунок 3), де на залізо хромовому каталізаторі СО перетворюється на водень і двооксид карбону до вмісту СО порядку 3 – 4% в перерахунку на сухий газ. Парогазова суміш потім охолоджується у котлі-утилізаторі 2 і підігрівачі неочищеної азото-водневої суміші 9 до температури  $200 - 220^{\circ}\text{C}$  і поступає на другу ступінь конверсії за участі мідьвмісного каталізатору. Конвертований газ з конвертора 3 оксиду карбону (II) II ступені при температурі не вище  $270^{\circ}\text{C}$  проходить вузол охолодження конвертованого газу 4, де в результаті впорскування газового конденсату насосами 8 з сепаратора 7 охолоджується до  $170-190^{\circ}\text{C}$  і надходить в кип'ятильники 5 відпрацьованого розчину моноетаноламіну або поташу (тема буде розглядатися пізніше) і охолоджується до температури не вище  $127^{\circ}\text{C}$ . Остаточне охолодження конвертованого газу перед абсорбером очищення газу від оксиду карбону (IV) (до температури не вище  $85^{\circ}\text{C}$ ) проводиться в теплообміннику 6, де підігрівається недеаерована живильна вода.

Газовий конденсат, що утворюється при охолодженні газу, відокремлюють від газу в сепараторі 7 і направляють на установку розгону газового конденсату для відгону основної кількості розчинених сполук (гази – учасники процесу, органічні сполуки – насамперед, метанол, що утворюється на мідьвмісному каталізаторі з СО і  $\text{H}_2$ ) і далі повторно використовують для підживлення котлів-утилізаторів або скидають в каналізацію (в залежності від якості отриманого конденсату). Відпарний газ направляють на спалювання або скидають в атмосферу. На сьогодні відпрацьовано виробництво так званих «неметанольних» каталізаторів низько температурної конверсії СО, що виключає необхідність розгону парового конденсату у відсутність утворення метанолу. Прикладом є технологія ПРАТ «РІВНЕАЗОТ».



1 – конвертор CO I ступеня; 2 – котел-утилізатор; 3 – конвертор CO II ступеня; 4 – вузол охолодження конвертованого газу; 5 – кип'ятильники розчинів MEA або  $K_2CO_3$ ; 6 – підігрівач води; 7 – сепаратор; 8 – насос; 9 – підігрівач неочищеної азото-водневої суміші

Рисунок 7.3 – Схема конверсії оксиду карбону (II) [2. 11].

У деяких схемах поличний реактор першої ступені замінено на радіальний. Схема є прикладом застосування енерготехнології – використання теплоти пгс на виробництво пари і підігрів інших потоків.

## Лекція 8. Очищення газу від CO<sub>2</sub> розчином моноетаноламіну

*Абсорбційні методи очищення технологічного газу від двооксиду вуглецю: переваги і недоліки. Фізична абсорбція: переваги і недоліки. Хімічна абсорбція: переваги і недоліки. Порівняльний аналіз абсорбційних методів очищення від двооксиду вуглецю. Розрахунок рушійної сили для прямого току і протитоку. Тарілчасті і насадкові абсорбери та регенератори (десорбери), переваги і недоліки.*

### Загальні положення

Абсорбційні процеси очищення і розділення газів засновані на різній розчинності газів в рідинах. Чим більше розчинність газу, тим менше розчинника необхідно для поглинання і менше діаметри абсорберів і десорберів (регенераторів) - основних апаратів для вилучення з газової суміші добре розчинного газу. Чим більше відношення розчинності окремих газів, тим більша селективність абсорбенту і тим менше погано розчинного газу буде розчинятися одночасно з добре розчинним газом. Відповідно, менше будуть втрати погано розчинного газу і забруднення компонента, який вилучають.

Розчинність газів завжди збільшується зі збільшенням тиску  $P$ , точніше зі збільшенням парціального тиску газу, наприклад,  $P_{CO_2}$ , рівного добутку загального тиску  $P$  і концентрації даного газу в газовій суміші.

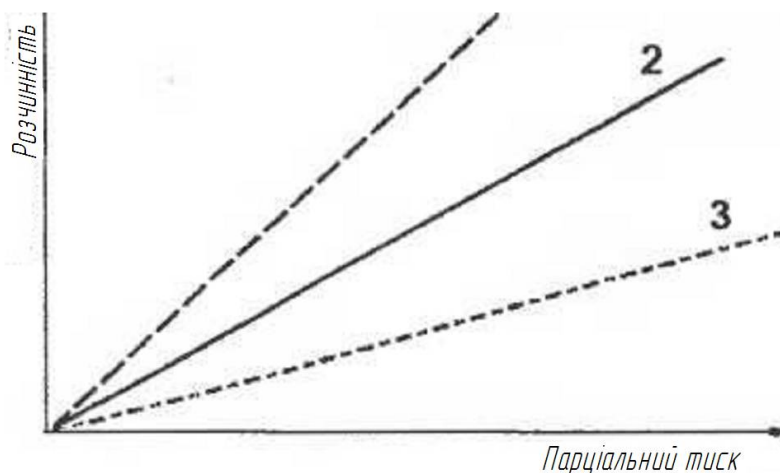
$$P_{CO_2} = P \cdot \varphi_{CO_2} \quad (8.1)$$

де  $\varphi_{CO_2}$  - молярна частка газу CO<sub>2</sub> в газовій суміші.

При так званій фізичній абсорбції, якщо вона протікає при не дуже високому парціальному тиску і при невеликих концентраціях розчиненого газу в рідині, відповідно до закону Генрі розчинність газів  $X$  зростає пропорційно його парціальному тиску (рисунок 8.1):

$$X_{CO_2} = K \cdot P_{CO_2} \quad (8.2)$$

де  $X_{CO_2}$  - молярна частка CO<sub>2</sub> в розчині.  $K$  – коефіцієнт Генрі.



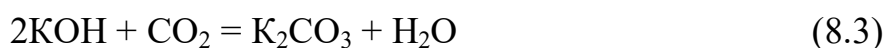
1, 2 – органічний розчинник; 3 – вода.

Рисунок 8.1 – Розчинність газів при фізичній абсорбції (поглинання  $\text{CO}_2$ ) [2].

Вода була одним з перших абсорбентів для вилучення  $\text{CO}_2$ . Однак недолік води - порівняно низька поглинальна здатність, що призводить до великих витрат електроенергії на перекачування великої кількості води, відповідно великі габарити апаратури, необхідність роботи під тиском, низька селективність, яка веде до суттєвих втрат водню, труднощі досягнення тонкого очищення. Перевага води, як і інших процесів фізичної абсорбції, - можливість десорбції  $\text{CO}_2$  (регенерації розчинника) тільки зниженням тиску, продувкою будь-яким газом або вакуумуванням. Метод застосовують при доцільності неглибокого очищення, наприклад, при збагаченні (концентруванні) біогазу для підвищення його теплоти згоряння.

Інша група абсорбентів – це хемосорбенти, тобто абсорбенти, котрі вступають з  $\text{CO}_2$  в хімічну реакцію. Це процеси хімічної абсорбції - хемосорбції. Їх особливість – висока поглинальна здатність і селективність, можливість тонкого очищення, висока швидкість абсорбції. Однак хемосорбент, як правило, необхідно регенерувати нагріванням і кип'ятінням з великими витратами тепла

Існують і процеси хемосорбції, засновані на незворотних хімічних реакціях, такі як абсорбція  $\text{CO}_2$  лугом, наприклад,  $\text{KOH}$  або  $\text{NaOH}$ :



Такі хемосорбенти простим нагріванням при невисоких температурах не регенеруються. Схема процесу проста - потрібна лише стадія абсорбції. При цьому досягається дуже тонка очищення газу. Однак при цьому велика витрата реагенту. Тому такі процеси застосовуються або для тонкого очищення від невеликої кількості домішок, або в тому випадку, коли продукт реакції представляє самостійний (комерційний) інтерес, а не є відходом виробництва.

Наступна стадія реакції (3) – утворення гідрокарбонату калію:



є оборотною реакцією і застосовується в промисловості (поташне очищення).

## 2 Очищення розчином моноетаноламіну

Цей процес до останнього часу був основним у виробництві аміаку на вітчизняних підприємствах. В даний час він зберігає своє значення, незважаючи на його заміну на заводах розчинами метилдіетаноламіну (МДЕА). Крім того, розчин моноетаноламіну (МЕА) є незамінним при очищенні газу під низьким тиском.

Основні реакції, що протікають при абсорбції  $CO_2$  розчинами одного з первинних амінів (наприклад, моноетаноламіна), можна представити наступними *оборотними* екзотермічними рівняннями:



У наведених рівняннях R - група  $OHCH_2CH_2$ .

Сумарна реакція (8.6)+(8.7):



Як видно з рівнянь (8.5-8.7), в ході абсорбції утворюються хімічні сполуки – карбамат моноетаноламонію, карбонат і гідрокарбонат моноетаноламіну. Однак ці сполуки все ж мають помітний тиск насиченої пари, так що склад рівноважного розчину змінюється в залежності від парціального тиску кислих газів ( $CO_2$  і, при наявності,  $H_2S$ ). При підвищенні температури

тиск пари цих сполук швидко росте, нагріванням розчину можна десорбувати з нього кислі газу.

Як видно з рівняння (8.5), MEA може безпосередньо реагувати з оксидом вуглецю (IV), утворюючи карбамат моноетаноламонію. Ця реакція, на відміну від повільних реакцій (8.6) і (8.7), протікає досить швидко. Цим значною мірою пояснюється висока швидкість абсорбції  $\text{CO}_2$  розчинами MEA, можливість достатньо тонкого очищення газу і відносно невеликі габарити абсорберів і десорберів (регенераторів).

Порівняння виду рівноважних кривих (рисунок 8.2), якісно характеризує поглинальну здатність MEA і сучасного абсорбенту метилдіетаноламіну (MDEA), яка набагато вище за воду.

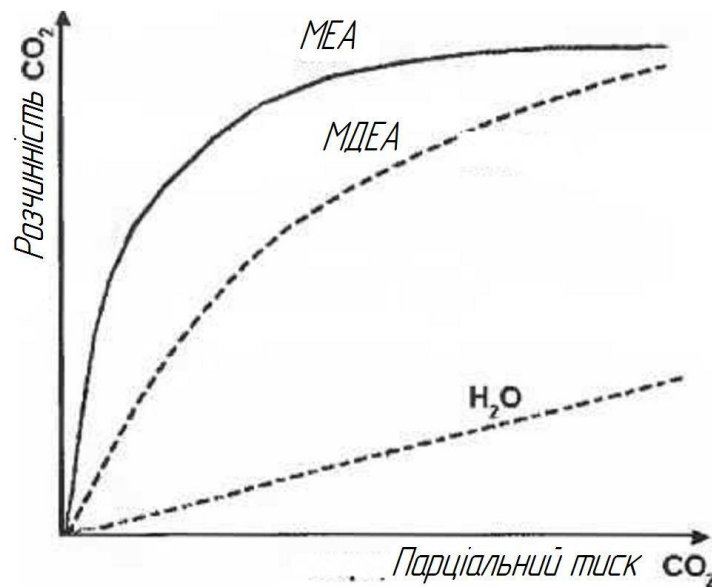
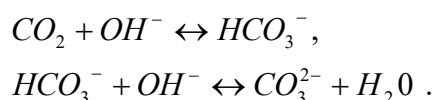


Рисунок 8.2 – Розчинність  $\text{CO}_2$  в різних абсорбентах [2, 9].

Концентрація розчину MEA в абсорбенті може змінюватися в широких межах. Зазвичай її вибирають з міркувань боротьби з корозією і з осмоленням розчину, а також прагнучи зменшити витрату тепла і збільшити продуктивність агрегату. На установках очищення розчином MEA концентрацію розчину встановлюють зазвичай не вище 20%. Хоча підвищення концентрації MEA і сприяє підвищенню поглинальної здатності та зменшенню циркуляції розчину, але збільшення концентрації MEA сприяє також підвищенню швидкості

побічних реакцій і корозії. Крім того, при концентрації вище 30 %мас. помітно підвищується в'язкість розчину.

В промислових умовах ступінь карбонізації  $\alpha$  насиченого розчину на виході із абсорбера, який працює за атмосферного тиску, не перевищує 0,5 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЕА. При  $\alpha > 0,5$  поглинання  $\text{CO}_2$  здійснюється, головним чином, відповідно реакціям взаємодії оксид карбону (IV) з іонами  $\text{OH}^-$



Швидкості цих реакцій малі і в значній мірі лімітують поглинання  $\text{CO}_2$ , тому швидкість абсорбції при  $\alpha > 0,5$  значно менша, ніж при  $\alpha < 0,5$ .

Зверніть увагу на те, що ступеню карбонізації  $\alpha=0,5$  відповідає повний перебіг реакцій (8.5) і (8.6). Температура процесу повинна бути на рівні 40 °С, так як підвищення температури призводить до зсуву рівноваги в бік розкладу моноетаноламонію. Підвищення температури збільшує корозію обладнання. Зниження температури обмежене, так як при низьких температурах сповільнюється процес досягнення рівноваги. Підвищення тиску збільшує ступінь карбонізації  $\alpha$  (кількість абсорбованого  $\text{CO}_2$  (кмоль) одним кмоль розчину МЕА – в розрахунках позначена як  $x$ ). Тиск процесу абсорбції обумовлений тиском суміші газів, що виходять з апаратів парової конверсії  $\text{CO}$ . На стадії абсорбції цей тиск не перевищує 2,8 МПа, при цьому ступінь карбонізації сягає 0,67-0,7.

Чим вища концентрація  $\text{CO}_2$  у насиченому розчині (чим більше ступінь карбонізації), тим менша його циркуляція, і, відповідно, нижче витрати тепла на регенерацію. Збільшення ступеня карбонізації легко досягається зменшенням кількості циркулюючого розчину. Але треба враховувати, що при  $\alpha > 0,5$  швидкість хімічної реакції значно зменшується, а рівноважний тиск  $\text{CO}_2$  над розчином швидко збільшується, тому ступінь карбонізації більше 0,5 можна досягти лише при абсорбції під тиском і при тривалому перебуванні реакційної суміші в абсорбері. Підвищення ступеня карбонізації призводить до збільшення швидкості побічних реакцій і корозії.

Максимальна концентрація CO<sub>2</sub> в очищеному газі обмежена вимогами стадії тонкого очищення газу від CO і CO<sub>2</sub> (метанування – наступні лекції), оскільки чим ця концентрація вище, тим сильніше нагрівається каталізатор. Тому вона не повинна перевищувати 0,1% і, згідно з регламентом, становить 0,03-0,05 % (300-500 ppm – см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>). Однак MEA, на відміну від інших абсорбентів, дозволяє без особливих труднощів досягати значно більш глибокого очищення – до 0,01 %. Відомо, що економічні показники абсорбційного очищення газу від CO<sub>2</sub> визначаються витратами теплоти на регенерацію відпрацьованого розчину. Розглянемо вплив тиску в регенераторі на витрату теплоти і на глибину регенерації MEA-розчину. Вірним вважається, що чим нижче тиск, тим менше розчинність газу. Ще простіше – за принципом Ле Шательє зменшення тиску сприяє зсуву рівноваги реакцій (8.5-8.7) у бік вихідних компонентів. Отже, при регенерації тиск газу зменшують з 2,8 МПа до 0,16-0,18 МПа.

Вплив значення ступеня карбонізації після регенерації MEA-розчину на мінімальну витрату теплоти: ця величина для 20%-го розчину становить зазвичай  $x=0,1-0,17$  мольCO<sub>2</sub>/моль MEA (19-24,5 г CO<sub>2</sub> /дм<sup>3</sup> розчину).

Фізичний сенс цього оптимуму простий. Матеріальний баланс абсорбції (без врахування зміни об'єму газу):

$$G(N_1-N_2)=L(x_2-x_1),$$

звідки:

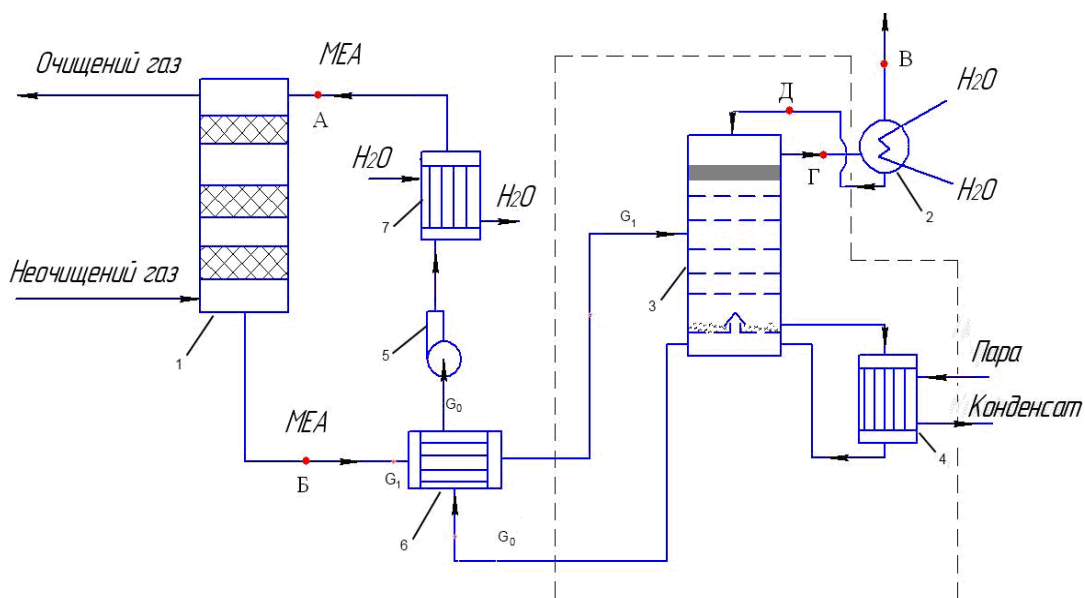
$$L= G(N_1-N_2)/(x_2-x_1).$$

Тут  $N_1, N_2$  – молярна (об'ємна) частка CO<sub>2</sub> у газі; витрати газу  $G$  і рідини  $L$  у кмоль/год.

Якщо розчин регенерують погано (високе значення ступеня карбонізації  $x_1$ ), це призводить до надмірної циркуляції розчину  $L$  і до надмірних витрат теплоти на його нагрівання. Якщо ж розчин регенерують надмірно добре (низьке значення ступеня карбонізації  $x_1$ ), то це реалізується за рахунок надмірних витрат теплоти на більш глибоку регенерацію. Зовні це визначають по температурі ПГС на виході з регенератора, яка стає помітно вище

температури насиченого розчину на вході в регенератор. Оптимальний ступінь карбонізації регенованого розчину залежить від стану теплообмінників та інших параметрів.

В промисловості використовують однопотокові схеми під тиском (рисунок 8.3) – розчин подається в абсорбер і регенератор одним потоком.



- 1 – абсорбер; 2 – сепаратор; 3 – регенератор; 4 – кип’ятильник; 5 – насос;  
6 – теплообмінник; 7 – холодильник

Рисунок 8.3 – Принципова схема однопотокового очищення газу від оксиду карбону (IV) розчином MEA [2].

Використовуються також багатопотокові схеми очищення (наступна лекція) – розчин подається в абсорбер і регенератор двома або трьома потоками. Вони є більш складними, але більш економічними і використовуються в багатотоннажних виробництвах – 1360 т/добу за аміаком і більше.

Згідно з рисунком 4 протиточний абсорбер представляє собою вертикальний колонний апарат з трьома шарами насадки, кожна з яких представляє кільця Рашига або Палля або сідлоподібні насадку Інталокс різного розміру. Розділення насадки на три решітки виправдано з механічної точки зору: велика маса насадки розподіляється на три решітки.

Для очищення технологічних газів велике поширення одержали масообмінні апарати з нерегулярною (засипаною навалом) насадкою різного типу. Такі

апарати забезпечують високу надійність експлуатації в широкому діапазоні навантажень по газу й рідині, що важливо для агрегатів великої одиничної потужності. Переваги сідлоподібної насадки і кільця Палля обумовлені тим, що більш рівномірна в порівнянні з кільцями Рашига порозність зменшує можливість каналутворення, сідлоподібна насадка й кільця Палля можуть працювати при більш високих навантаженнях у порівнянні з кільцями Рашига. Переваги зазначених насадок перед кільцями Рашига особливо очевидні при збільшенні щільності зрошення – відношення витрати абсорбенту до площі перетину абсорбера (фактично це лінійна швидкість рідини):  $\text{м}^3 \text{рідини} / (\text{м}^2 \cdot \text{год}) = \text{м} / \text{год}$ . Це робить їх перспективними для процесів очищення під підвищеним тиском.

Основні вимоги до абсорберів МЕА-очищення зводяться до наступного:

- 1) високий ступінь насичення хемосорбенту, що забезпечує високі техніко-економічні показники процесу; при цьому необхідно враховувати наявність в абсорбері декількох зон, що різко відрізняються кінетичними закономірностями; так, при ступені карбонізації  $x > 0,45$  середня швидкість абсорбції помітно нижче, ніж при малих  $x$ , що обумовлено протіканням порівняно повільних хімічних реакцій;
- 2) високий ступінь вилучення  $\text{CO}_2$  з газу (залишковий вміст  $\text{CO}_2$  не повинен перевищувати 0,01%);
- 3) незначний гідравлічний опір. Насадкові абсорбери мають гідравлічний опір значно менший ніж тарілчасті і застосовуються як при низькому, так і високому тиску. Тарілчасті працюють тільки при підвищеному тиску.
- 4) стабільність у роботі та легкість регулювання параметрів.

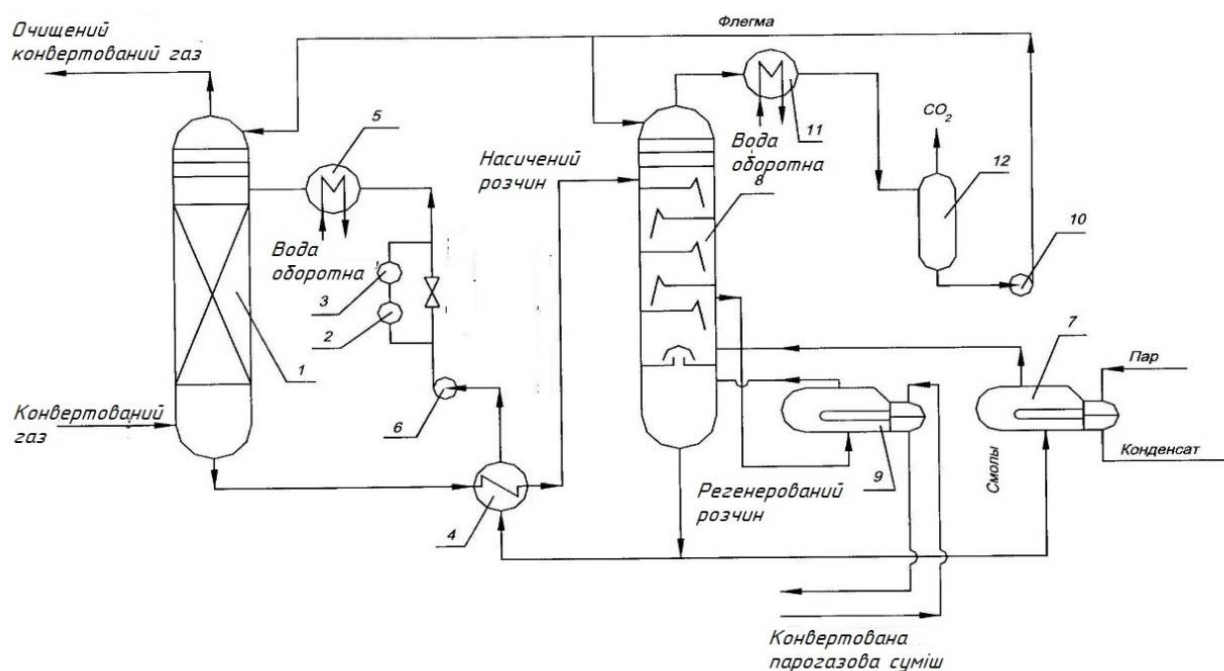
Згідно з рисунком 8.3 регенератор представляє собою вертикальний колонний апарат з сітчастими тарілками. В регенераторі розчин стікає з верхніх тарілок на нижні, підігрівуючись парою, що піднімаються назустріч. Суміш водяної пари і  $\text{CO}_2$  проходить відділювач крапель (верх регенератора), де

контактує з флегмою (конденсат з сепаратору 2). При цьому суміш пари і  $\text{CO}_2$  дещо охолоджується. При нагріванні проходить десорбція  $\text{CO}_2$  з розчину, яка закінчується в нижній частині регенератора при нагріванні розчину в кип'ятильнику МЕА 4, куди подається глуха пара. Розчин подається з нижньої частини регенератора (виводиться з непровальної тарілки – газ через тарілку проходить, а розчин ні) в трубний простір кип'ятильника, а в міжтрубний простір подається пара. Кипляча суміш з кип'ятильника подається в куб – нижню частину регенератора 3 (під непровальну тарілку). Регенований розчин виходить з нижньої частини регенератора при  $120^\circ\text{C}$ , охолоджується до  $60-70^\circ\text{C}$  в теплообміннику 6 та холодильнику 7, насосом 5 знову подається на зрошення абсорберу 1. Після теплообмінника 6 встановлено дросель для зниження тиску розчину, при цьому частина рідини перетворюється на пару і певна кількість  $\text{CO}_2$  десорбується. Відмітимо, що витрата пари в кип'ятильник 4 визначає вартість регенерації розчину МЕА і процесу очищення в цілому.

На вітчизняних заводах у кип'ятильник подається конвертований газ після конверсії  $\text{CO}$  на каталізаторі НТК – нагріває до кипіння розчин, сам при цьому охолоджується.

*Однопотокова технологічна схема очищення моноетаноламіном* враховує деякі особливості процесу (рисунк 8.4). При абсорбції при тиску порядку 2,5 МПа (25 атм) здійснюється очищення газу від оксиду карбону (IV) до 0,01 % об.  $\text{CO}_2$  17-20 % розчином МЕА при температурі 308-323 К. Розчин в абсорбері 1 насичується від 0,1 до 0,5-0,55 моль  $\text{CO}_2$  на моль МЕА. Регенерацію розчину проводять під тиском 1,7 атм (після поз.4 встановлено дросель – на рис. 8.4 не показано) при температурі 115-120 °С. Регенератор 8 має виносний кип'ятильник 9 кожухотрубного типу. У нижній частині регенератора розташована глуха (непровальна) тарілка ковпачкового типу, з якої розчин МЕА стікає по трубопроводу в трубки кип'ятильника. З кип'ятильника 9 пар і киплячий розчин подаються в нижню частину (куб) регенератора 8; регенований розчин виводиться з апарату, а пар надходить під глуху тарілку, барботує через розчин, який знаходиться на тарілці, і

піднімається вгору по регенератору. У верхній частині регенератора розташований розподільник зрошення і тарілки для промивання газу флегмою від парів і бризок МЕА. Теплота для регенерації розчину підводиться з конвертованим газом. Витрата теплоти в цих схемах становить 2700-3200 ккал /м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (11-13 МДж/м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>).



- 1 – абсорбер; 2, 3 – піщаний та вугільний фільтри; 4 – теплообмінник;  
 5, 11 – водяні холодильники; 6, 10 – насоси; 7 – смоловідділювач;  
 8 – регенератор; 9 – кип’ятильник; 12 – збірник флегми

Рисунок 8.4 – Технологічна схема однопоточкового очищення газу [2, 14].

Прозорий на початку експлуатації розчин з часом темніє – органічні сполуки окиснюються (осмолюються). Смолисті сполуки на певному проміжку часу починають постійно відводити, направляючи частину розчину у смоловідділювач. Також частину регенованого розчину постійно пропускають через фільтри 2 і 3 для адсорбції органічної твердої маси.

## Лекція 9. Розрахунок абсорберу і регенератору. Двопотоківі схеми очищення

*Абсорбція: розрахунок рушійної сили для прямого току і протитоку.  
Регенерація відпрацьованого розчину: розрахунок рушійної сили для протитоку. Двопотоківі технологічна схема очищення.*

Розрахунок параметрів насадкового абсорберу і регенератору (десорберу) базується на рівнянні швидкості масообмінного процесу. При цьому враховано велика швидкість розчинення  $\text{CO}_2$  у розчині і факт лімітування швидкості процесу з боку газової фази:

$$W_a = K \cdot \Delta P \cdot V,$$

де  $W_a$  – швидкість процесу (кількість поглинутого  $\text{CO}_2$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ );

$K$  – об'ємний коефіцієнт масопередачі,  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{год} \cdot \text{Па})$ ;

$\Delta P$  – рушійна сила процесу, Па. Дорівнює різниці робочої і рівноважної концентрацій (парціальних тисків в даному випадку)  $\text{CO}_2$ , Па;

$V$  – об'єм насадки,  $\text{м}^3$ .

Приклад розрахунків для нижнього шару насадкового абсорберу.

У цей шар подається вихідна газова суміш і з нього відводиться відпрацьований розчин МЕА.

### Вихідні дані

Тиск абсорбції, МПа  $P_{\text{абс}} = 2,5$ .

Ступінь карбонізації у нижньому перерізі (вихід з шару розчину)  $x_{\text{н}} = 0,5$ .

Ступінь карбонізації у верхньому перерізі  $x_{\text{в}}$  (вхід розчину в шар) = 0,25.

Об'єм поглинутого  $\text{CO}_2$  за годину в зоні  $F_{\text{ін}}$ ,  $\text{м}^3$ : 9987,48.

Концентрація  $\text{CO}_2$  у верхньому перерізі шару, %:  $Y_{\text{в}} = 7,41$

Концентрація  $\text{CO}_2$  у нижньому перерізі шару  $Y_{\text{н}}$ , %:  $Y_{\text{н}} = 17,54$ .

За довідковими даними:

рівноважний тиск  $\text{CO}_2$  над розчином МЕА у верхньому перерізі шару  $P_1$ , кПа: 0,042;

рівноважний тиск  $\text{CO}_2$  над розчином МЕА у нижньому перерізі шару  $P_2$ , кПа: 7,42.

Розрахунок [2]

Парціальний тиск  $\text{CO}_2$  у верхньому перерізі шару  $P^B$ , МПа:

$$P'^B = \frac{Y_B}{100} \cdot P_{\text{абс}} ; P^B = \frac{7.41}{100} \cdot 2.5 = 0,19$$

Парціальний тиск  $\text{CO}_2$  у нижньому перерізі шару,  $P^H$ , МПа:

$$P'^H = \frac{Y_H}{100} \cdot P_{\text{абс}} ; P^H = \frac{17.54}{100} \cdot 2.5 = 0,439$$

Рушійна сила у верхньому перерізі шару  $\Delta P^B$ , Па:

$$\Delta P^B = P'^B \cdot 10^6 - P_1 \cdot 10^3 ; \Delta P^B = 0.19 \cdot 10^6 - 0.042 \cdot 10^3 = 185096,56$$

Рушійна сила у нижньому перерізі шару  $\Delta P^H$ , Па:

$$\Delta P^H = P'^H \cdot 10^6 - P_2 \cdot 10^3 ; \Delta P^H = 0.439 \cdot 10^6 - 7.42 \cdot 10^3 = 431084,25.$$

Середня рушійна сила  $\Delta P$ , Па:

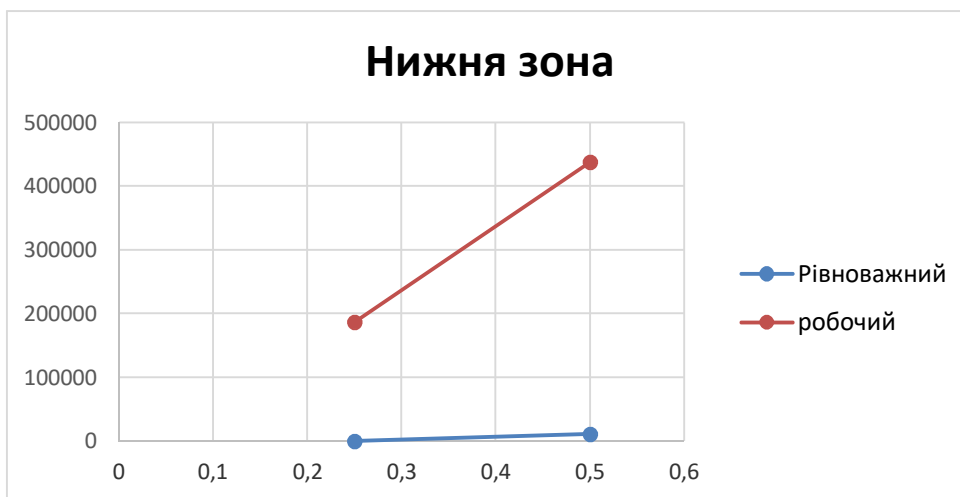
$$\Delta P = \frac{\Delta P^H - \Delta P^B}{\ln\left(\frac{\Delta P^H}{\Delta P^B}\right)} ; \Delta P = \frac{431084.25 - 185096.56}{\ln\left(\frac{431084.25}{185096.56}\right)} = 290963,03.$$

Висота насадки в зоні (діаметр абсорберу 2,5 м):

$$H_3 = \frac{F_{\text{ln}}}{K_1 \cdot \Delta P \cdot 0.785 \cdot D^2} ; H_3 = \frac{9987.48}{0.0051 \cdot 290963.03 \cdot 0.785 \cdot 2.54^2} = 4,43$$

де коефіцієнт масопередачі прийнято за довідником  $K_1 = 0,00153 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{год} \cdot \text{Па})$ .

Ілюстрація визначення рушійної сили для протитоку (2 ряди). Вісь  $x$  – ступінь карбонізації, кмоль/кмоль. Вісь  $y$  – парціальний тиск  $\text{CO}_2$  над розчином, кПа.



Якщо будувати рівноважну лінію за апроксимаційним рівнянням залежності парціального тиску від ступеня карбонізації, концентрації МЕА і температури (обробка довідкових даних), рівноважна лінія має вид увігнутої кривої.

Аналогічно вище наведеному розраховується об'єм насадки регенератору. Розрахунок рушійної сили регенерації в насадковому десорбері (регенераторі) має особливість: змінюється положення рівноважної і робочої ліній. Зменшення тиску і збільшення температури у регенераторі визначає те, що рівноважна лінія знаходиться вище робочої.

#### Опис двопотокової технологічної схеми очищення

Перехід з продуктивності 600 до 1360-1500 т/добу збільшив витрати розчинів на очищення газу від  $\text{CO}_2$  більше, ніж в 2 рази. З метою мінімізації енерговитрат на стадії регенерації відпрацьованого розчину в багатотоннажних виробництвах аміаку використовують двопотокові схеми абсорбції  $\text{CO}_2$ : тонко і грубо регенованим розчином МЕА. Тобто 50-70 % відпрацьованого розчину регенерують «грубо» і направляють на попереднє очищення, а інший розчин регенерують «тонко» і подають на верх абсорберу для тонкого очищення.

Після низькотемпературної парової конверсії  $\text{CO}$  конвертований газ перетворюється у синтез-газ, який в основному складається з водню, азоту,  $\text{CO}_2$  і домішок. Так званий «сирий» синтез-газ має температуру не вище  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , тиск 2,6-2,75 МПа і середній склад, %об. :

$H_2 - 61,55$ ;  $N_2 - 20,02$ ;  $CO_2 - 17,41$ ;  $CO - 0,49$ ;  $CH_4 - 0,28$ ;  $Ar - 0,25$ .

Моноетаноламінове очищення конвертованого газу від  $CO_2$  здійснюється абсорбцією розчином МЕА, із масовою часткою 19-21 % при температурі 35-60 °С. Розчин МЕА регенерують зниженням тиску і підйомом температури до 120-130 °С, у результаті виділяються водяна пара і двооксид вуглецю. Для забезпечення таких параметрів технологічна схема очищення включає три основні стадії:

- охолодження конвертованого газу до температури абсорбції;
- абсорбція  $CO_2$ ;
- регенерація розчину МЕА.

Принципову схему наведено на рисунку 9.1. Згідно з проектом агрегату синтезу аміаку АМ-76 (продуктивність за аміаком 1360 т/добу) моноетаноламінове очищення від  $CO_2$  ведеться по двопотоковій схемі з регенерацією розчину у двох регенераторах-рекуператорах.

На стадії охолодження конвертований газ спочатку проходить «загартування» у вузлі 6, де охолоджується шляхом уприскування технологічного конденсату до 180 °С. Далі газовий потік розділяється на дві частини: одна частина газу проходить два газові кип'ятильники 4, де віддає теплоту розчину МЕА (Р.Р.) і перетворює його в суміш розчину і пару (П.Р.Р.) для забезпечення його регенерації в двох регенераторах-рекуператорах, а друга - надходить на обігрів генераторів-ректифікаторів абсорбційної холодильної установки 7, яка використовується для охолодження аміаку після його синтезу.

Газ після кип'ятильників 4 надходить у сепаратор 10, де відділяється волога, з'єднується з байпасним газом і теж надходить на обігрів вмонтованих газових теплообмінників-генераторів установки 7. Після чого, газ об'єднується знову в один потік, який надходить у теплообмінник газ/газ 8, де охолоджується газовим потоком, що виходить з абсорбера 1. Після теплообмінника 8 конвертований газ охолоджується в повітряному холодильнику 9 до 40 °С і надходить у сепаратор 11, де відбувається відділення

вологи. Звідти синтез-газ, із тиском не більш 2,8 МПа і температурою не більше 50 °С, подається на абсорбцію CO<sub>2</sub> у нижню частину тарілчастого абсорбера 1.

Абсорбер 1 зрошується розчином МЕА з температурою 35-42 °С. Абсорбція CO<sub>2</sub> відбувається в апараті з високошаровими багатозливними сітчастими тарілками. Конвертований газ, що надходить на очищення, містить 16-18 %об. CO<sub>2</sub>. Очищений газ з концентрацією CO<sub>2</sub> не більш 0,1 %об. після абсорбера 1, проходить трубний простір теплообмінника 8 і з температурою 97 °С надходить у трубний простір теплообмінника 5, де підігрівається газом, що надходить з теплообмінника наступної стадії тонкого очищення від СО і CO<sub>2</sub> (метанування), до температури 280-320 °С і подається в метанатор.

Відповідно до двопоточної схеми АМ-76, абсорбер розділений на дві секції: нижню і верхню. Конвертований газ проходить спочатку нижню секцію абсорбера, у якій здійснюється грубе очищення (до вмісту 3-6 %об. CO<sub>2</sub>), а потім верхню, в якій доочищається до CO<sub>2</sub> не більш 0,1 %об. У верхній частині абсорбера очищений від CO<sub>2</sub> конвертований газ проходить ковпачкові тарілки й сепараційні пристрої для зменшення виносу розчину моноетаноламіну з газом.

Верхня секція абсорбера, яка призначена для тонкого очищення газу, зрошується глибоко регенованим розчином МЕА, що надходить з регенерації другим потоком. Тут розчин насичується двооксидом вуглецю (від 16-21 до 50-58 г/дм<sup>3</sup>). З верхньої секції абсорбера розчин надходить у нижню секцію, призначену для грубого очищення газу, де змішується з грубо регенованим розчином МЕА, що надходить з регенерації першим потоком. Насичений МЕА розчин із нижньої секції абсорбера з масовою концентрацією CO<sub>2</sub> у розчині 90-105 г/дм<sup>3</sup> і температурою 47-65 °С надходить на регенерацію.

Регенерація розчину проводиться у двох паралельно працюючих регенераторах-рекуператорах 3, які подібно до абсорбера також розділені на 2 секції. У верхній секції регенератора на сітчастих тарілках розташовані U-образні теплообмінники, у яких відбувається передача теплоти гарячого регенованого розчину МЕА насиченому (відпрацьованому) розчину – рекуперація теплоти. У верхній секції відбувається десорбція CO<sub>2</sub> з усієї

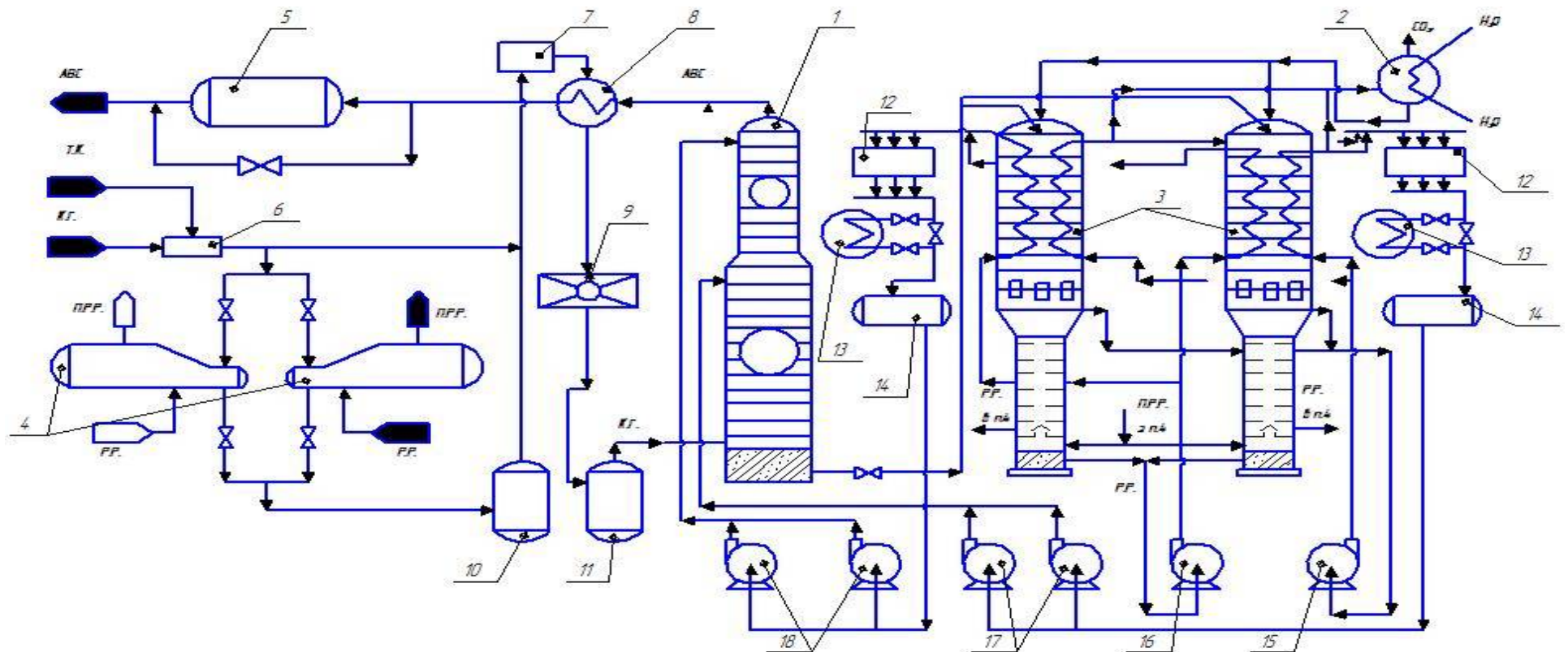
кількості розчину, що надходить у регенератор, до вмісту не більш  $50 \text{ г/дм}^3$  (ступінь карбонізації 0,35-0,37) за рахунок теплоти парогазової суміші, що надходить із нижньої секції апарата, і теплоти регенованого розчину обох потоків, переданого через вмонтовані теплообмінники. Потім розчин у кожному регенераторі ділиться на два потоки.

Перший потік – грубо регенований з температурою  $115-120 \text{ }^\circ\text{C}$ , виводиться з верхньої секції регенераторів-рекуператорів, об'єднується від двох апаратів у колекторі і насосами 15 прокачується через вмонтовані теплообмінні елементи регенераторів знизу нагору, де охолоджується до  $60-70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Подальше охолодження регенованого розчину першого потоку відбувається в повітряному холодильнику 12 з додатковим охолодженням у літній період у водяному холодильнику 13. Далі регенований розчин надходить у ємність 14, звідки насосами 17 подається на зрошення нижньої секції абсорбера.

Другий потік, через переливні пристрої всередині регенератора-рекуператора, надходить у нижню секцію для більш глибокої регенерації. Остаточна десорбція  $\text{CO}_2$  із цього розчину відбувається при кип'ятінні його у виносних кип'ятильниках 4 до масової концентрації  $\text{CO}_2$   $16-21 \text{ г/дм}^3$  (ступінь карбонізації 0,1-0,15). Другий потік - глибоко регенований, виводиться з температурою  $125-130 \text{ }^\circ\text{C}$  із нижньої секції регенераторів, об'єднується від двох апаратів у колекторі і насосами 16 прокачується через вмонтовані теплообмінні елементи регенераторів, де, подібно першому потокові, охолоджується до температури  $60-70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Подальше охолодження відбувається в повітряному холодильнику 12 з додатковим охолодженням у літній період у водяному холодильнику 13. Далі розчин надходить у ємність 14, звідки насосами 18 подається на зрошення верхньої секції абсорбера.

Для підтримки балансу по воді в системі очищення передбачене постійне підживлення демінералізованою водою. Газ десорбції виводяться з кожного регенератора, охолоджується, сепарується і з температурою  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  подається на синтез карбаміду або викидається в атмосферу. Конденсат у вигляді флегми йде на зрошення регенераторів.

Для підвищення ефективності поглинання двооксиду вуглецю необхідно підвищувати ступінь карбонізації розчину, яка визначається термодинамічною рівновагою. Рівноважний ступінь карбонізації збільшується при зниженні концентрації MEA в розчині, зменшенні температури і підвищенні парціального тиску CO<sub>2</sub>. Підвищення ступеня карбонізації розчину MEA дозволяє скоротити витрату теплоти на регенерацію і зменшити циркуляцію розчину у системі. У промисловості при абсорбції CO<sub>2</sub> розчином MEA з концентрацією 2,5-3,3 моль/дм<sup>3</sup> під тиском 2,45-2,94 МПа може бути досягнутий ступінь карбонізації 0,65-0,75 моль CO<sub>2</sub>/моль MEA. Тобто, чим вище ступінь карбонізації, тим вище коефіцієнт використання розчину і тим менше його витрата на очищення. Прийнятний ступінь карбонізації насиченого розчину MEA 0,67 моль CO<sub>2</sub>/моль MEA для середньорічних умов. У промислових агрегатах вміст (концентрація) CO<sub>2</sub> у газі після очищення складає 50-300 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> (ppm, 0,005-0,03 %об.).



К.Г. – конвертований газ, Т.К. – технологічний конденсат, АВС – азотоводнева суміш, Р.Р. – розчин МЕА з регенератору, П.Р.Р. – суміш пари і розчину МЕА з кип’ятильників;

1 – абсорбер; 2, 10, 11 – сепаратор; 3 – регенератори; 4 – кип’ятильники; 5, 8 – теплообмінник; 6 – вузол загартування; 7 – абсорбційна холодильна установка; 9, 12 – повітряний холодильник; 13 – водяний холодильник; 14 – ємність; 15, 16, 17, 18 – насоси

Рисунок 9.1 – Схема двопотокового очищення газу від оксиду карбону (IV) розчинами амінів [2, 9].

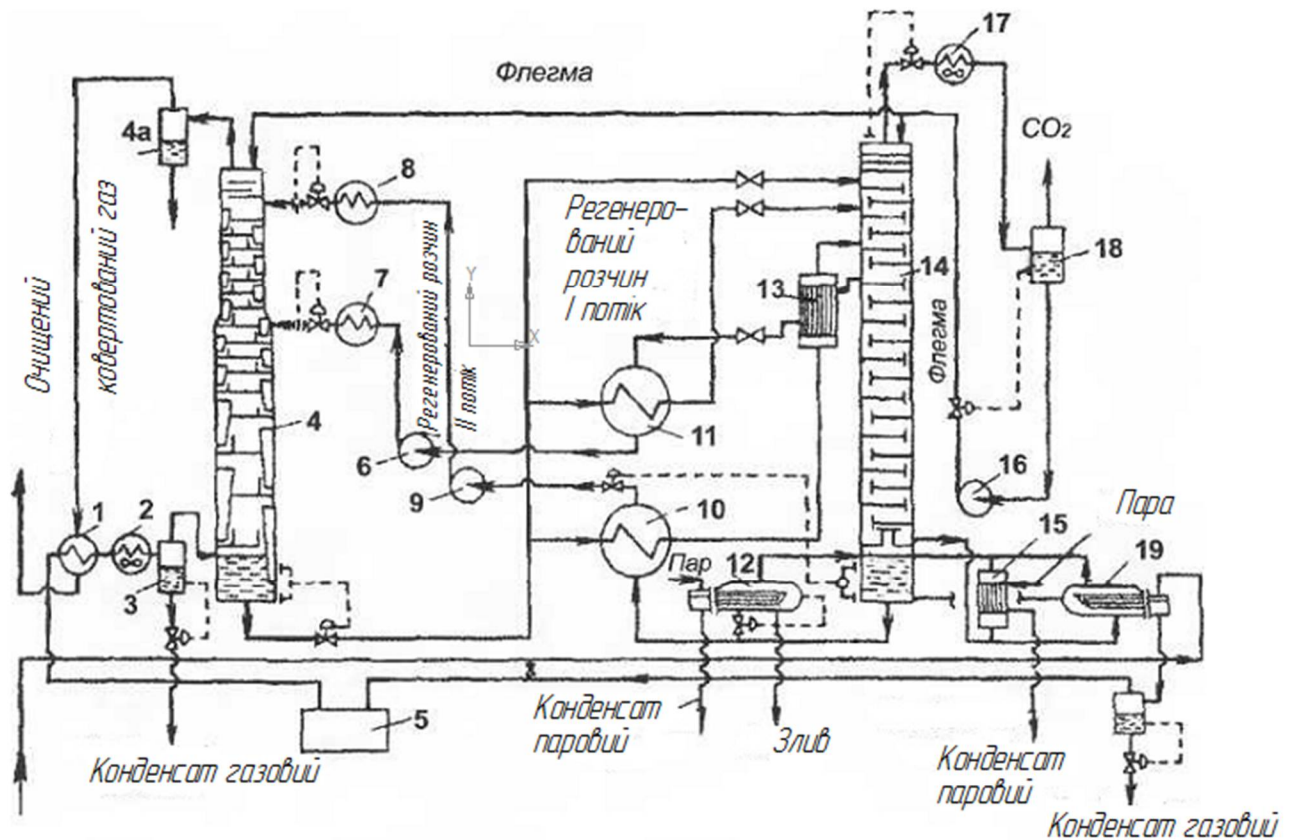
Розглянемо ще один варіант реалізації багато потокової схеми очищення – рисунок 9.2 [2, 11].

Конвертований газ під тиском 2,75 МПа при температурі 40 °С надходить в абсорбер 4, зрошуваний 20 %-ним розчином МЕА. Абсорбція CO<sub>2</sub> здійснюється в абсорбері з багатошаровими сітчастими тарілками, розділеному на дві секції. Верхня секція, призначена для тонкої очистки газу, зрошується тонкорегенованим розчином (II потік). У нижню секцію надходить груборегенований розчин (I потік), який змішується з розчином з верхньої секції абсорбера.

Газ, що містить до 18 % CO<sub>2</sub>, проходить спочатку нижню секцію, потім верхню і очищається до залишкового вмісту CO<sub>2</sub> не більше 30-100 ppm. У верхній частині абсорбера газ проходить ковпачкові тарілки, зрошені флегмою, сепаруючий пристрій, виносний сепаратор 4a і надходить на метанування (тонке очищення від CO і CO<sub>2</sub>). Витрата розчину МЕА, що надходить на зрошення абсорбера (I і II потоки), а також рівень розчину в абсорбері регулюються автоматично. При досягненні мінімального рівня розчину в абсорбері, відсікний клапан на виході розчину з абсорбера закривається, що виключає можливість попадання конвертованого газу в цикл регенерації розчину.

Насичений до 0,67 моль CO<sub>2</sub> на моль МЕА розчин МЕА виходить з нижньої секції абсорбера при температурі 57-65 °С і надходить на регенерацію. Розчин розгалужується на три потоки. Верхній потік (близько 10 %) спрямовується на верхню тарілку регенератора 14 (холодний байпас), середній потік (45 %) нагрівається в теплообміннику 11 до 95-100 °С і надходить в середню частину регенератора. Нижній потік нагрівається в теплообміннику 10 і додатково перегрівається в теплообміннику-випарнику 13 до 104-107 °С і подається в регенератор. Парогазова суміш виходить з регенератора при температурі близько 80 °С, а тонко- і груборегеновані розчини (відповідно I і II потоки) при температурі 125-127 °С і 110-115 °С надходять в теплообмінник 10,11 і 13. Далі розчини направляються на всмоктування насосів 6 і 9, і,

пройшовши холодильники 7 і 8, подаються на абсорбцію. Тепло для регенерації розчину підводиться в паровому 15 і газовому 19 кип'ятильниках.



1 – газовий теплообмінник; 2 – холодильник газу; 3 – сепаратор газового конденсату; 4 – абсорбер; 4а – сепаратор; 5 – холодильна установка; 6, 9, 16 – насоси; 7, 8 – повітряні холодильники; 10, 11, 13 – теплообмінники; 12 – смоловідділювач; 14 – регенератор; 15, 19 – кип'ятильники; 17 – холодильник; 18 – збірник флегми.

Рисунок 9.2 - Схема моноетаноламінового очищення газу з розділеними потоками насиченого і регенованого розчинів [2, 11].

## Лекція 10. Очищення газу від CO<sub>2</sub> гарячим розчином поташу і розчином метилдіетаноламіну

*Особливості технології і технологічних схем очищення газу від CO<sub>2</sub> гарячим розчином поташу. Сучасний метод очищення активованим розчином метилдіетаноламіном.*

На агрегатах виробництва аміаку, закуплених за кордоном в 70-і роки ХХ сторіччя, продовжують експлуатуватися установки очищення газу від CO<sub>2</sub>, засновані на його абсорбції гарячими розчинами поташу (карбонату калію K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Однак розчинність поташу у воді невелика, і особливо мала розчинність гідрокарбонату калію (є загроза утворення осаду) – продукту реакції CO<sub>2</sub> з поташем:



Крім того, швидкість цієї реакції при звичайних температурах мала. З усіх цих причин абсорбція CO<sub>2</sub> відбувається з використанням *гарячого розчину*. З тієї ж причини не застосовується і абсорбція розчинами соди Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> тому, що розчинність солей натрію в воді істотно нижче розчинності солей калію.

Основна ідея переходу на очищення гарячими розчинами поташу полягає в тому, що з підвищенням температури збільшується розчинність солей і швидкість хімічної реакції (10.1). До того ж зменшується витрата теплоти на регенерацію вже гарячого розчину – ΔТ розігріву для відпрацьованого розчину поташу менше ніж для більш холодного розчину МЕА.

Основні технологічні переваги гарячого поташевого очищення перед МЕА очищенням (в її класичному, застарілому варіанті) такі [2, 14]:

1. Теплота абсорбції CO<sub>2</sub> в розчинах гарячого поташу приблизно в 2,5 рази менше, ніж при абсорбції розчинами МЕА (близько 282 ккал/м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> в порівнянні з приблизно з 700 ккал/м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>). Це дозволяє в деякій мірі знизити витрати тепла на регенерацію абсорбенту.

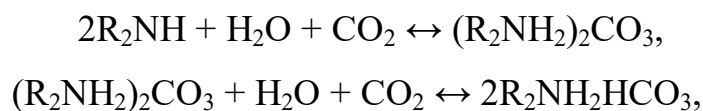
Таким чином, поташ є більш «слабким» абсорбентом в порівнянні з МЕА, що дає йому перевагу при його регенерації, але й погіршує його абсорбційні

якості. Тому поташ непридатний при низькому тиску абсорбції і не дозволяє отримати настільки ж глибоке очищення, як МЕА. В кінцевому підсумку доводиться поташ «активувати». Найбільш поширеним активатором є діетаноламін ДЕА.

2. Розчинність  $\text{CO}_2$  у водних розчинах поташу збільшується зі збільшенням тиску не настільки різко, як при абсорбції розчином МЕА. Тому при дроселюванні (зниженні тиску) насиченого розчину поташу, виділяється більше  $\text{CO}_2$ , ніж при МЕА очищення.

Отже, водні розчини поташу ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  – карбонату калію), активовані різними добавками, широко застосовуються для очищення газів від двооксиду вуглецю. В імпортованих схемах очищення абсорбентом є розчин поташу, що містить діетаноламін (ДЕА), інгібітор корозії – оксид ванадію (V) та засоби проти спінювання розчину (різні силіконові масла).

Додавання ДЕА у поташний розчин дозволяє значно знизити рівноважний тиск  $\text{CO}_2$  над розчином за малих ступенів його карбонізації (в умовах верхньої частини абсорбера), тобто досягти більш тонкого очищення, а також збільшити швидкість абсорбції  $\text{CO}_2$  гарячим ( $70\text{--}100^\circ\text{C}$ ) розчином карбонату калію в 1,5–2 рази в порівнянні з чистим розчином  $\text{K}_2\text{CO}_3$  і за високих ступенів карбонізації розчину (тобто в нижній частині абсорбера). Рівняння взаємодії оксиду вуглецю (IV) з ДЕА до карбонату і гідрокарбонату:



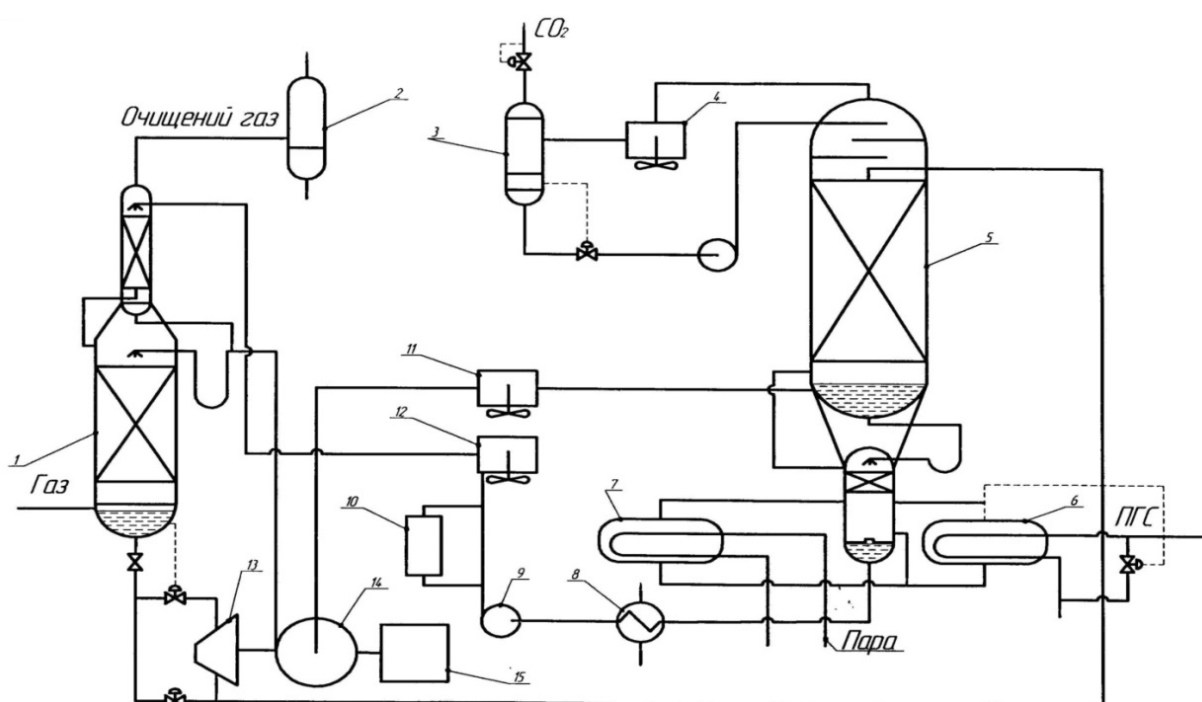
де R –  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

Сумарна реакція:



Температура розчину в абсорбері не повинна перевищувати температури його кипіння за атмосферного тиску. Максимальна концентрація розчину поташу вибирається таким чином, щоб зменшити об'єм циркулюючого розчину та уникнути випадіння осаду, тому гранична концентрація поташу в робочому розчині повинна бути не більше 40% (реально до 30%).

Абсорбційне очищення конвертованого газу гарячим розчином поташу, яке використовується у деяких виробництвах аміаку потужністю 1360 т аміаку на добу, здійснюється за двопотоковою схемою при тиску 2,79 МПа – див. рисунок 10.1. Верхня частина насадкового абсорбера зрошується тонко регенованим «бідним» розчином поташу (близько 20% від усього циркулюючого розчину), а інша частина у вигляді грубо регенованого «напівбідного» розчину подається на зрошування в середню частину абсорбера. При цьому в процесах абсорбції і регенерації використовують по два апарати, які працюють паралельно.



- 1 – абсорбер; 2, 3 – бризковловлювачі; 4, 11, 12 – повітряні холодильники;  
 5 – регенератор; 6 – парогазовий кип'ятильник; 7 – паровий кип'ятильник;  
 8 – підігрівач; 9, 14 – насоси; 10 – фільтр; 13 – турбіна;  
 15 – електродвигун.

Рисунок 10.1 – Схема очищення газу гарячим розчином поташу [2, 14].

Насичений  $\text{CO}_2$  розчин, що виходить з нижньої частини абсорбера, подається на турбіну 13, тиск зменшується до 0,294 МПа і направляється в насадковий регенератор. Основна частина розчину (80 %) піддається грубій регенерації при 114-115 °С, виводиться із середньої частини регенератора і

надходить в середню частину абсорбера. Менша частина розчину регенерується при 117-119 °С, охолоджується до 70 °С і надходить у верхню частину абсорбера. У схемі передбачена безперервна фільтрація (фільтр 10) близько 2 % загальної кількості циркулюючого розчину на активованому вугіллі для видалення смолистих сполук.

Витрата газу перед абсорбером регулюється за показаннями витратоміра, рівень розчину в нижній частині абсорбера – витратою розчину, що подається на гідравлічну турбіну. При досягненні мінімального рівня спрацьовує відсікач, який не допускає прориву газу в турбіну.

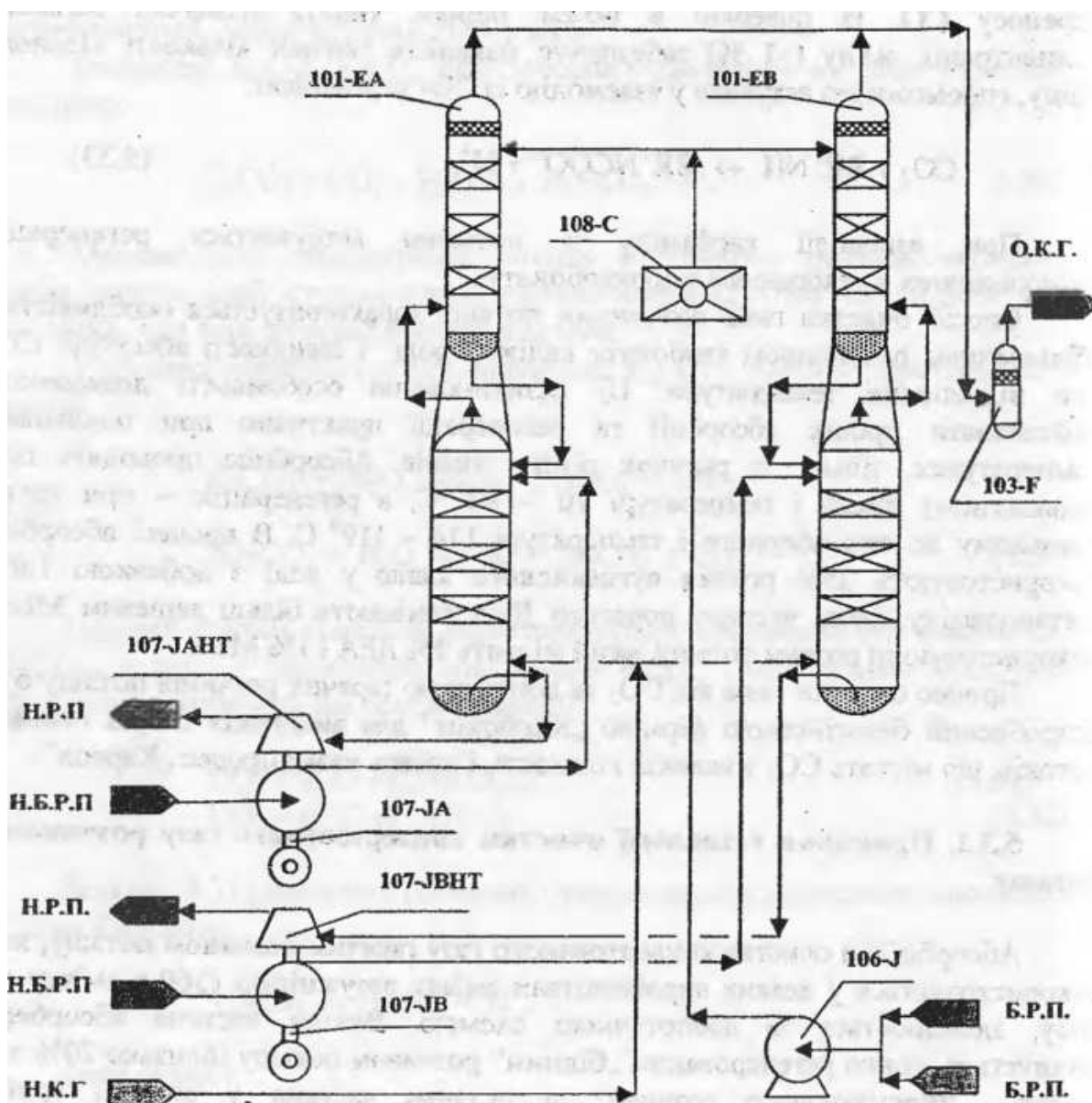
Енерготехнологічна система мотор-насос-турбіна (на одному валу) використовує енергію рідини під тиском: зниження тиску в турбіні сприяє зменшенню витрат електроенергії (мотор) на стиснення грубо регенерованого розчину.

Витрата тонко- і груборегенерованого розчину підтримується відповідними регуляторами. Тиск в регенераторі стабілізується регулятором на видачу оксиду карбону (IV) до споживача. Температура розчину в кубі регенератора регулюється кількістю парогазової суміші, що проходить кип'ятильник. Температури розчинів і оксиду карбону (IV) стабілізуються зміною нахилу лопатей і кількістю працюючих вентиляторів повітряних холодильників.

Принципова промислова схема процесу абсорбції розчином поташу приведена на рисунку 10.2, а регенерації – на рисунку 10.3, при цьому надано позначення апаратів згідно заводській документації.

Конвертований газ, що виходить з реактору парової низькотемпературної конверсії СО, містить близько 70 % сухого газу і 30 % водяної пари. Він має температуру до 250 °С і перед абсорбцією підлягає охолодженню спочатку до температури 179 °С (температури насиченої вологої пари) шляхом уприскування технологічного конденсату, а потім у двох газових кип'ятильниках поз. **105 СА/СВ** відділення регенерації розчину поташу (рисунок 10.3) до температури 83 °С. Охолоджений газ звільнюється від

надлишків технологічного конденсату у сепараторі, який на схемі не показано, і подається на стадію абсорбції (рисунок 10.1).



**Н.К.Г.** - неочищений конвертований газ; **О.К.Г.** - очищений конвертований газ; **Н.Р.П.** - насичений розчин поташу; **Б.Р.П.** – «бідний» розчин поташу (тонко регенований); **Н.Б.Р.П.** – «напівбідний» розчин поташу (грубо регенований)

Рисунок 10.2 – Принципова схема абсорбції CO<sub>2</sub> розчином поташу [2, 14].

Неочищений конвертований газ (**Н.К.Г.**) після сепаратору розділяється на два потоки і подається у низ абсорберів поз. **101-ЕА/ЕВ**. Газ піднімається в абсорберах знизу нагору через насадку і вступає у контакт з розчином поташу, який стікає по насадці і абсорбує CO<sub>2</sub>: В міру проходження через абсорбери поз. **101-ЕА/ЕВ** конвертований газ очищається від двооксиду вуглецю,

надходить у сепаратор очищеного газу поз. **103-F**, де відбувається відділення унесеної вологи, і направляється на наступну стадію тонкої очистки від залишків CO і CO<sub>2</sub> (метанування).

Абсорбція CO<sub>2</sub> відбувається при тиску 2,79 МПа за двопоточною схемою у двох секціях абсорберів з застосуванням двох потоків розчину поташу: «бідного» - тонко регенованого розчину поташу із нижніх кубів регенераторів і «напівбідного» - частково регенованого розчину, отриманого із верхньої секції регенераторів-рекуператорів поз. **102-ЕА/ЕВ** (рисунок 10.3).

У нижній секції абсорбера частково регенований і охолоджений в регенераторі-рекуператорі розчин поташу застосовується для видалення зі спрямованого нагору потоку газу більшої частини CO<sub>2</sub>, що доводить вміст CO<sub>2</sub> у газі від 17,0 % до 1,7 %. Тонко регенований розчин поташу охолоджується в рекуператорі (на рисунках не показано) до 70 °С і направляється у верхню секцію абсорберів поз. **101-ЕА/ЕВ**. (рисунок 2) для завершення операції очистки газу, доводячи концентрацію CO<sub>2</sub> з 1,7 % до 0,1 % у перерахунку на сухий газ. Зауважимо, що при застосуванні розчину MEA ця концентрація складає 0,01 %.

У нижніх кубах абсорберів збирається насичений (відпрацьований) розчин поташу (**Н.Р.П.**), який через клапани регуляторів рівня і через гідравлічні турбіни поз. **107-АНТ** і поз. **107-ВНТ**, які застосовуються для використання енергії зниження тиску розчину з 27,9 МПа до 0,562 МПа (для рис. 1 тиск дорівнює 0,294 МПа), видається в регенератори поз. **102-ЕА/ЕВ** (рисунок 10.3). Гідравлічні турбіни встановлені на одних валах з насосами «напівбідного» розчину (**Н.Б.Р.П.**) поз. **167-АА/АВ** і компенсують частину енергії (близько 50%), необхідної для живлення їх електроприводів.

При надходженні (**Н.Р.П.**) розчину у верхню секцію регенераторів за рахунок зниження тиску відбувається миттєвий випар значної кількості CO<sub>2</sub>. Надлишковий двооксид вуглецю вилучається з розчину, що стікає униз, зустрічною парогазовою сумішшю, одержуваної нагріванням розчину

«Карсол» у газових кип'ятильниках поз. **105-СА/СВ** і парових кип'ятильниках поз. **111- СА/СВ** (рисунок 10.3).

Розчин у верхній частині регенератора стікає униз, проходячи через три шари керамічної насадки сідел «Інталокс». З кубів верхніх секцій регенераторів відбирається «напівбідний» розчин (**Н.Б.Р.П.**) і надходить на насоси поз. **107-JA/JB**. Розчин насосами прокачується через повітряні холодильники поз. **143-СА/СВ**, охолоджується і надходить на зрошення нижніх секцій абсорберів поз. **101-ЕА/ЕВ**. Витрати розчину на кожний абсорбер регулюються, рівень у кубах верхніх секцій регенераторів також регулюється.

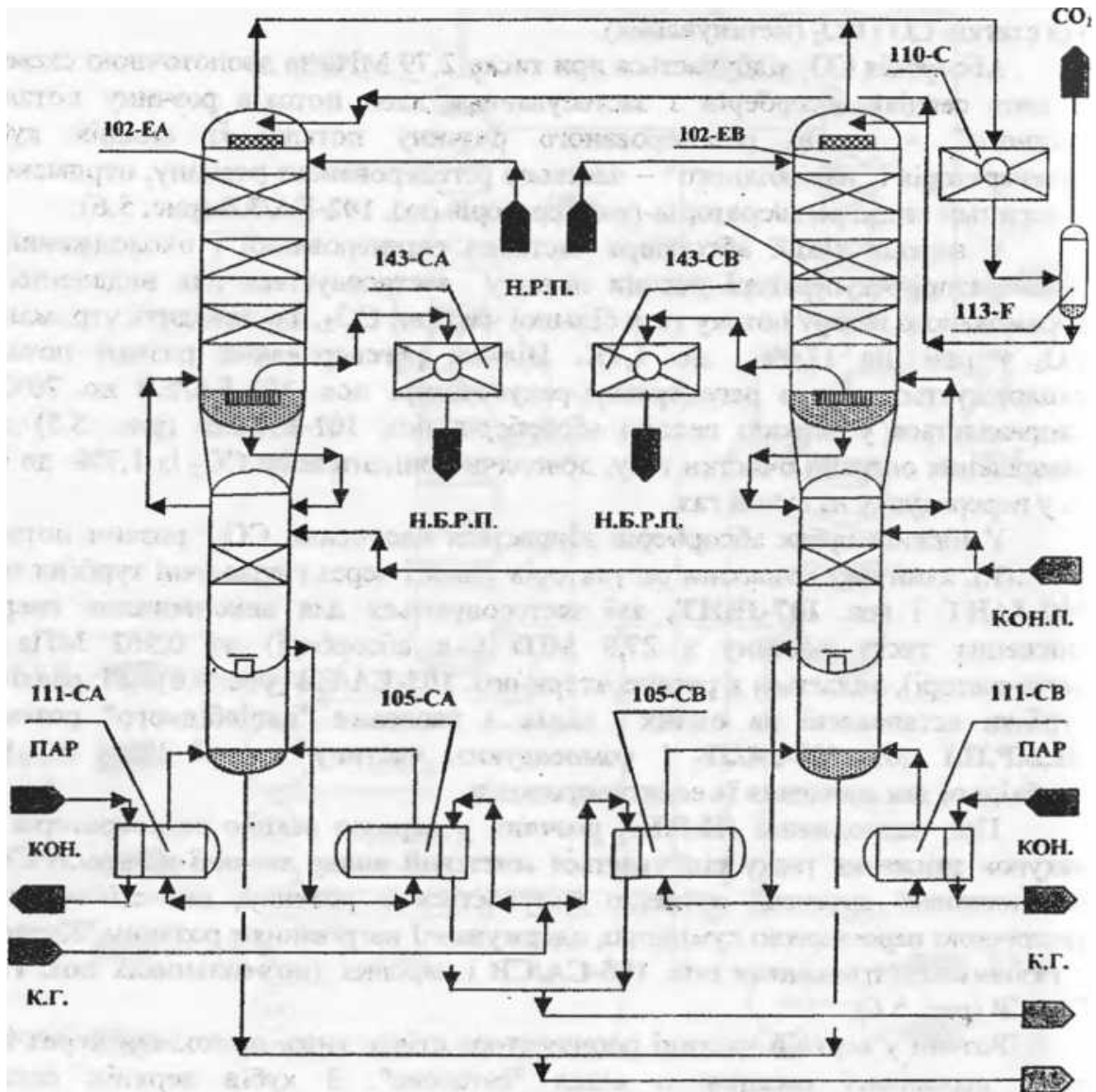
З кубів верхніх секцій регенераторів частина розчину по переливних трубопроводах надходить у нижні секції регенераторів. Розчин проходить один шар керамічної насадки сідел «Інталокс» і стікає в нижні куби регенераторів, де встановлено по одній глухій (непровальній) тарілці. З глухої тарілки розчин надходить на підігрів у газові кип'ятильники поз. **105-СА/СВ** і парові кип'ятильники поз. **111 СА/СВ**.

У кип'ятильниках розчин підігрівається до 119 °С і повертається під глуху тарілку регенератора. Двооксид вуглецю і пари води рухаються знизу нагору, на шляху додатково видаляючи  $\text{CO}_2$  із розчину.

Потоки гарячого (**Б.Р.П.**) розчину з обох регенераторів з'єднуються і направляються в теплообмінник «бідного» розчину (на схемі не показано), де відбувається їх охолодження демінералізованою водою до 95 °С. Після чого через регулятори витрати розчин насосами «бідного» розчину поз. **106-J/JA** подається на зрошення верхніх секцій абсорберів поз. **101-ЕА/ЕВ** (рисунок 10.1), проходячи перед цим через повітряний холодильник поз. **108-С**, де охолоджується до 70 °С.

Виділений із розчину пар і  $\text{CO}_2$  проходять нагору по регенератору, у той час як униз по регенератору проходить потік відпрацьованого розчину. Подачею теплоти домагаються необхідного ступеня регенерації розчину. Для проведення процесу абсорбції вміст  $\text{CO}_2$  у «напівбідному» розчині повинен

бути не більше  $23,4 \text{ м}^3 \text{ CO}_2/\text{м}^3$  розчину, для «бідного» розчину –  $14,2 \text{ м}^3 \text{ CO}_2/\text{м}^3$  розчину і насиченого розчину –  $45 \text{ м}^3 \text{ CO}_2/\text{м}^3$  розчину. У верху двох регенераторів при  $102 \text{ }^\circ\text{C}$  відбувається миттєвий випар  $\text{CO}_2$  і води, що з'єднуються в спільний потік для охолодження і конденсації парів у конденсаторі поз. **110-С** (рисунок 10.3) із повітряним охолодженням. При  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  флегма збирається в сепараторі  $\text{CO}_2$  поз. **113-Ф** і повертається до циклу регенераторів. Охолоджений  $\text{CO}_2$  видається споживачу.



**К.Г.** - неочищений конвертований газ; **Н,Р.П.** - насичений розчин поташу; **Н.Б.Р.П.** – «напівбідний» розчин поташу; **Б.Р.П.** – «бідний» розчин поташу; **ПАР** - пара; **КОН.П.** - конденсат підживлення

Рисунок 10.3 – Принципова схема регенерації насиченого розчину поташу [2, 14].

При очистці конвертованого газу від  $\text{CO}_2$  розчинами поташу з домішкою ДЕА для захисту від корозії використовують інгібітор корозії - п'ятиоксид ванадію. Розчин, який використовують для очищення від  $\text{CO}_2$ , складається з 25 % карбонату калію, 1,9 % діетаноламіну і 0,4-0,6 % (мас.) п'ятиоксиду ванадію.

В ХХІ сторіччі створено новий напрям очищення газу від  $\text{CO}_2$  активованим розчином метилдіетаноламіну (МДЕА) [2, 9]. На відміну від МЕА при застосуванні МДЕА зменшуються корозійні процеси, використовуються більш концентровані розчини абсорбенту, який не піддається деградації, відбувається економія енергоресурсів. Багато зарубіжних фірм виробляють і широко рекламують сорбенти на основі МДЕА, що містять добавки піперазину (етилендіаміна або метилмоноетаноламіна).

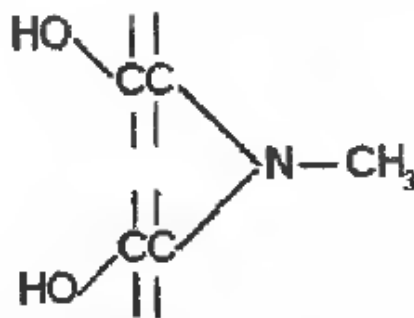


Рисунок 10.4 – Структурна формула МДЕА.

Перевагою МДЕА є легка регенерація з деяким зниженням витрати тепла, швидкість корозії і деградації розчину менше. Це дозволяє застосовувати більш концентровані розчини МДЕА (30-50 %мас.) у порівнянні з МЕА (12-18 %). Але молярна концентрація ( $\text{кмоль/м}^3$ ) цих розчинів відрізняється в меншій степені. Кількість циркулюючого розчину абсорбенту, а, отже, витрата енергії на його циркуляцію і регенерацію в 1,3-1,5 рази менше. Ступінь насичення (ступінь карбонізації) МДЕА в однопотокових схемах становить до 0,5 моль/моль.

Використання МДЕА забезпечує економію енерговитрат також за рахунок меншої теплоти десорбції МДЕА. На внутрішніх поверхнях

обладнання відсутні відкладення, що виникали раніше за рахунок деструкції абсорбентів на основі МЕА.

При застосуванні МДЕА, температура кипіння якого (247 °С) значно вище, ніж у МЕА (170 °С), винос аміну при регенерації розчину, при робочих температурах абсорберів, значно знижується, до величини близької до нуля. Основні фізико-хімічні властивості МЕА і МДЕА наведені в таблиці 10.1.

Таблиця 10.1 – Фізико-хімічні властивості МЕА і МДЕА (99 %мас.)

Показники	МЕА	МДЕА
Формула	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	$(\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2)_2\text{-N-CH}_3$
Масова частка аміну в робочому розчині, %	20-25	30-55
Молярна маса, г/моль	61,1	119,2
Густина при $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ , г/см <sup>3</sup>	1,015	1,018
Температура кипіння при тиску 101,333 кПа, °С	170	247
Температура замерзання, °С	10,5	-21
Тиск парів при $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ , Па	660	24
Динамічна в'язкість при $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ , $10^3\text{ Па}\cdot\text{с}$	19	80
Питома теплоємність при $T=30\text{ }^\circ\text{C}$ , кДж/кг	2,72	2,32
Теплота реакції з $\text{CO}_2$ , кДж/кг	2036	1918
Теплота реакції з $\text{H}_2\text{S}$ , кДж/кг	1511	1047

Для тонкого очищення необхідно додавати активатор. Найбільш поширеним є піперазин, формула якого представлена на рисунку 10.5.

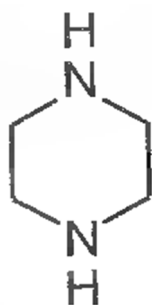


Рисунок 10.5 – Структурна формула піперазину.

Піперазин відноситься до вторинних алканоламінів, тому він збільшує поглинальну здатність МДЕА, особливо при низькому парціальному тиску  $\text{CO}_2$ . Властивості наведено в таблиці 10.2.

Таблиця 10.2 – Фізико-хімічні властивості піперазину

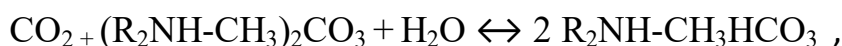
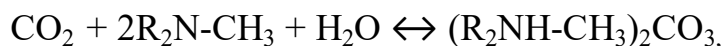
Показники	Піперазин
Формула	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$
Масова частка аміну в робочому розчині, %	5-10
Молярна маса, г/моль	86,1
Температура кипіння при тиску 101,333 кПа, °С	146
Температура плавлення, °С	112

Для абсорбції  $\text{CO}_2$  зазвичай застосовується абсорбент  $\alpha$ МДЕА - активований піперaziном водний розчин МДЕА – таблиця 10.3.

Таблиця 10.3 – Склад розчину  $\alpha$ МДЕА

Компонент	Кількість, кмоль/кг розчинника
МДЕА	2,85
Піперазин	0,7
Сума амінів	3,55

Метилдіетаноламін (МДЕА) вступає з  $\text{CO}_2$  за наступними реакціями



де R –  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)$

Сумарне рівняння:



Це спрощена сумарна схема очищення (абсорбції) технологічного газу від  $\text{CO}_2$  розчином МДЕА, кінцевими продуктами взаємодії яких є карбонат і гідрокарбонат метилдіетаноламіну. Останні можуть легко дисоціювати з утворенням вихідних реагентів при підвищенні температури та зниженні тиску, що робить можливою регенерацію відпрацьованого розчину.

Піперазин з оксидом карбону (IV) взаємодіє за аналогічними реакціями:



де R –  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$  або  $\text{C}_4\text{H}_8$ .

Сумарне рівняння:



Таким чином,  $\text{CO}_2$  поглинається всіма компонентами розчину аМДЕА, що дозволяє досягнути меншої кінцевої концентрації  $\text{CO}_2$ .

Впровадження аМДЕА у виробництво спрощується тим, що після відмивки обладнання від МЕА, розглянуті раніше технологічні схеми очищення використовують з новим абсорбентом – як одно-, так і двопотокові. Нова технологія впроваджена на ПРАТ «РІВНЕАЗОТ».

## Лекція 11. Тонке очищення від оксидів карбону

*Технологія тонкого очищення газу від оксидів вуглецю методом каталітичного гідрування. Термодинаміка, каталізатори, область протікання процесу, кінетика (рівняння швидкості). Технологічна схема очищення, конструкція апарату – метанатору. Графік залежності  $X=f(T)$ . Причини викиду газу на факельну установку («свічу»).*

Після очищення газу розчинами моноетаноламіну, поташу або метилдіетаноламіну конвертований газ містить в своєму складі 0,03-0,05 % (об.) оксиду карбону (IV). Крім того, при абсорбційному очищенні від  $\text{CO}_2$  майже не

видаляється оксид карбону (II), вміст якого в технологічних газах може складати 0,3-1 %(об.). Кисневмісні сполуки ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  та  $O_2$ ) у технологічному газі діють на залізні каталізатори синтезу аміаку як отрута, знижуючи їх активність. Зокрема,  $CO$  утворює пентакарбоніл заліза  $Fe(CO)_5$ . Оксид карбону (IV) окиснює залізо і може утворювати карбамат у реакції з аміаком. Все це вимагає проведення більш тонкого очищення газів.

Таблиця 11.1 – Склад технологічного газу після очищення від  $CO_2$

Компонент	$H_2$	$N_2$	$CH_4$	$CO$	$CO_2$
Вміст, %	73-75	23-25	0,3-0,4	0,3-0,8	Не більше 0,1

Допустимий вміст різних кисневмісних домішок в азотоводневій суміші, яка направляється на синтез аміаку, не повинен перевищувати 20 ppm (часток на мільйон  $млн^{-1}$ ,  $см^3/м^3$ ) Вимоги до складу технологічного газу наведено в таблиці 11.2.

Таблиця 11.2 – Вимоги до складу технологічного газу

Компонент	$H_2$	$N_2$	$NH_3$	$CO$	$O_2$	$CO_2$	$H_2O$ (пар)
Вміст	Не менше 70 %	Не менше 30 %	Не більше 0,1 %	10-20 ppm	10-20 ppm	2-5 ppm	2-5 ppm

Кисень після парової конверсії оксиду карбону (II) практично повністю відсутній, а водяна пара конденсується при охолодженні і, при необхідності, газ висушують за допомогою адсорбентів.

Нині тонка очистка газу здійснюється метануванням – це каталітичний процес гідрування кисневмісних сполук  $CO$  і  $CO_2$  воднем на каталізаторі до утворення інертних домішок – метану (тому назва метанування) і води. При охолодженні пара конденсується, а за необхідності газ висушують, використовуючи адсорбенти

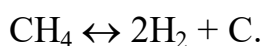
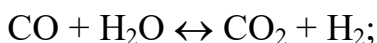
Каталітичний спосіб очищення газу від кисневмісних сполук заснований на процесі їх гідрування з утворенням метану як інертної домішки і проходить за реакціями:



Обидві реакції оборотні, однак при протіканні в бік утворення кінцевих продуктів є екзотермічними, тому відповідно до термодинаміки протікають в певних інтервалах температур. В інтервалі температур до 673 К реакції можна вважати практично незворотними і протікають з повною переробкою оксидів карбону. Цьому, насамперед, сприяє великий надлишок водню. При цьому теоретично можливе виділення теплоти після гідрування 1 %(об.) ( $\text{CO} + \text{CO}_2$ ) здатне підвищити температуру в зоні реакції на 70-80 К.

Методи гідрування  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  мають багато спільного, тому очищення газу від кисневмісних речовин майже завжди поєднують в одному апараті і застосовують одні й ті ж або подібні каталізатори.

Компоненти газу також можуть вступати в наступні реакції:



Отже, каталізатор має бути селективним. Зміна рівноважного складу газу в процесі гідрування досягається також за рахунок збільшення тиску, оскільки реакції перебігають зі зменшенням числа молей реагуючих і одержаних компонентів. Тиск визначається його значенням після абсорбційного очищення від  $\text{CO}_2$ .

На швидкість перебігу процесу найбільший вплив, крім температури і тиску, впливають каталізатори. Найбільш ефективні нікель-алюмінієві системи [30-50 %(мас.)  $\text{NiO}$ ], які, як і при паровій конверсії метану, повинні мати високу активну поверхню, термостійкість і міцність. Активний стан каталізаторів

гідрування досягається після активації у відновлювачем – до металевого нікелю. Після відновлення каталізатор має працювати при температурі 523-673 К, тиску до 2,96 МПа і об'ємній швидкості 6000-20000 год<sup>-1</sup>.

Більшість промислових каталізаторів метанування містять активний нікель, нанесений на інертну основу, таку як оксид алюмінію, каолін або цемент з алюмінатів кальцію. Деякі композиції містять оксид магнію або оксид хрому в якості промоторів або стабілізаторів.

Оксид нікелю в нанесеному вигляді активують відновленням до металевого нікелю. Реакції відновлення не є сильно екзотермічними, і процес відновлення не приводить до великого підвищення температури в шарі каталізатора. Однак, як тільки утворюється металевий нікель, відразу починається процес метанування, і температура зростає. З цієї причини газ, який використовується для відновлення каталізатора, повинен містити якомога менше CO і CO<sub>2</sub> (в сумі не більше 1 %). Доцільно здійснювати контроль вмісту оксидів карбону під час відновлення. Це дозволить зберегти каталізатор і конвертор від перегріву.

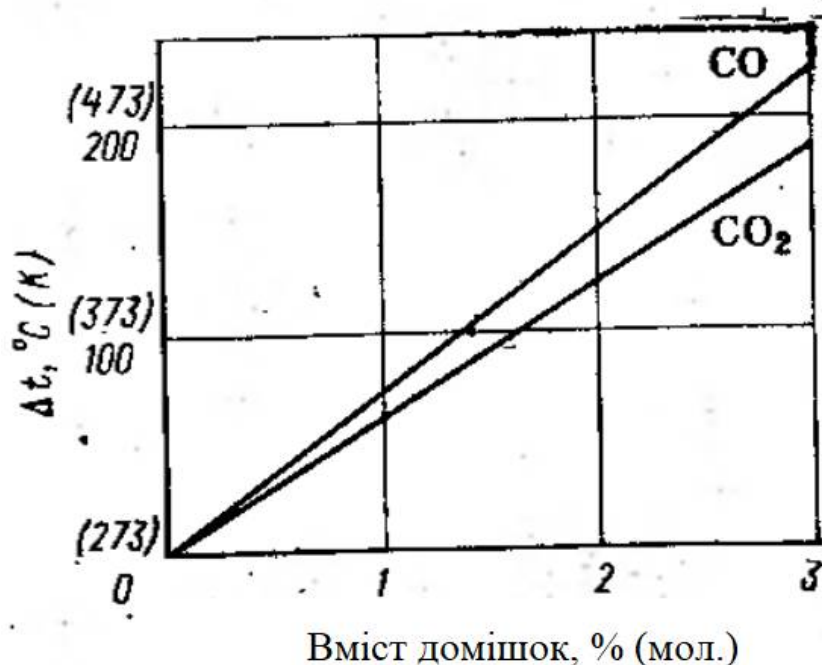


Рисунок 11.1 – Залежність підвищення температури в реакторі ( $\Delta t$ ) від вихідних концентрацій домішок в синтез-газі [2, 9].

За підвищення температури можлива дезактивація каталізатору. На рисунку 11.1 зображено залежність підвищення температури в реакторі ( $\Delta t$ ) від вихідних концентрацій домішок в синтез-газі.

Метанування здійснюється в адіабатичному режимі, теплові втрати з реактора з поганої теплоізоляції мізерно малі порівняно з кількістю теплоти, яка виділяється.

По аналогії з паровою конверсією CO (лекція 7) при гідруванні CO температура вздовж шару каталізатора змінюється лінійно за адіабатичним законом:

$$T = T_1 + \frac{N_{CO}^0 \cdot q}{\bar{c}_p} \cdot x = T_1 + \lambda \cdot x, \quad (11.3)$$

де  $T_1$  - початкова температура, К;

$q$  - тепловий ефект реакції;

$\bar{c}_p$  - середня теплоємність суміші,

$\bar{c}_p = 31,4$  Дж/(моль·К);

$x$  – фактична ступінь перетворення, частки;

$\lambda$  - коефіцієнт адіабатичного розігріву;

$N_{CO}^0$  – вихідна концентрація CO в газі, частка об. (молярна).

Відмінність полягає в тому, що в праву частину рівняння (11.3) треба внести доданок  $N_{CO_2}^0 \cdot q_2 \cdot x_2 / \bar{c}_p$ . Цьому доданку відповідають параметри реакції (11.2) – гідрування CO<sub>2</sub>. Ступінь перетворення по CO і CO<sub>2</sub> дуже близька до 1. Саме тому початкові концентрації обох газів визначають кінцеву температуру. При сумарній концентрації 1,8% і більше кінцева температура перевищує допустиму і, для запобігання руйнуванню корпусу метанатору та дезактивації каталізатору, газова суміш скидається в атмосферу у вигляді палаючої свічки.

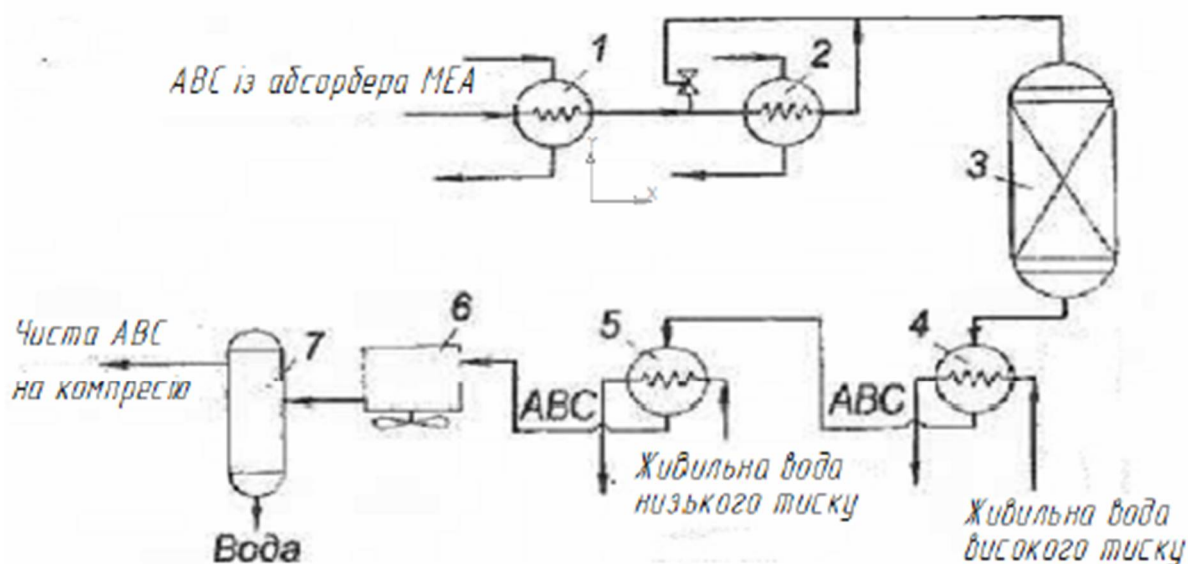
Характеристики нікелевих каталізаторів, що використовуються у процесі тонкого очищення наведена у таблиці 11.3 [2, 9].

Таблиця 11.3 – Технічна характеристика каталізаторів

Назва	НКМ-1	НКМ-4А	ТО-2
Зовнішній вигляд	Таблетки циліндричної форми		
Насипна щільність, кг/дм <sup>3</sup>	1,1-1,3	1,0-1,2	1,1-1,4
Механічна міцність: Руйнуюче зусилля при розчавленні по твірній, МПа, не менше	2,5	5	3,5
Масова доля оксиду нікелю (NiO), %	36,0 ± 3,0	35,0 ± 3,0	38,0 ± 3,0
Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г, не менше	150	140	150
Мінімальна температура, що забезпечує вміст СО га виході не більше 0,001% після попереднього перегріву, °С, не більше	170	180	160
Швидкість реакції гідрування СО, 10 <sup>5</sup> м <sup>3</sup> /(с·кг каталізатора), не менше	1,5	0,5	2,5

Для збільшення ступеня відновлення нікелю температуру в шарі каталізатора на останніх його стадіях піднімають до 400 °С. Максимальна проектна температура в конверторі становить 450 °С, при підвищенні її до 500-600 °С активність каталізатора зменшується через спікання, блокування активної поверхні відкладеннями вуглецю, а також через отруєння сполуками сірки, миш'яку, хлору. Каталізатор, який містить 0,1-0,2 % сірки, повністю втрачає активність. В умовах роботи агрегатів синтезу аміаку джерелами отрути служать абсорбенти (розчини K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MEA і інші), і продукти їх розкладання. Потрапляючи на каталізатор метанування (через погану сепарацію газу на стадії десорбції CO<sub>2</sub>, а також в аварійних ситуаціях), лужні розчини випаровуються і утворюється осад, що відкладається на поверхні каталізатора, отруюючи і знижуючи його активність. Отруєні каталізатори не здатні до регенерації при повторному їх відновленні. За відсутності перегрівів каталізатора і відсутності отрути, каталізатор метанування витримує нормальну експлуатацію протягом п'яти і більше років.

Технологічна схема метанування з продуктивністю 1360 т/добу аміаку, що розміщена після апаратів абсорбційного очищення газу від оксиду вуглецю (IV) розчином моноетаноламіну, зображена на рисунку 11.2.



1, 2 – підігрівачі; 3 – метанатор; 4 – холодильники; 5 – сепаратор; 6 – апарат повітряного охолодження; 7 – вологовідділювач.

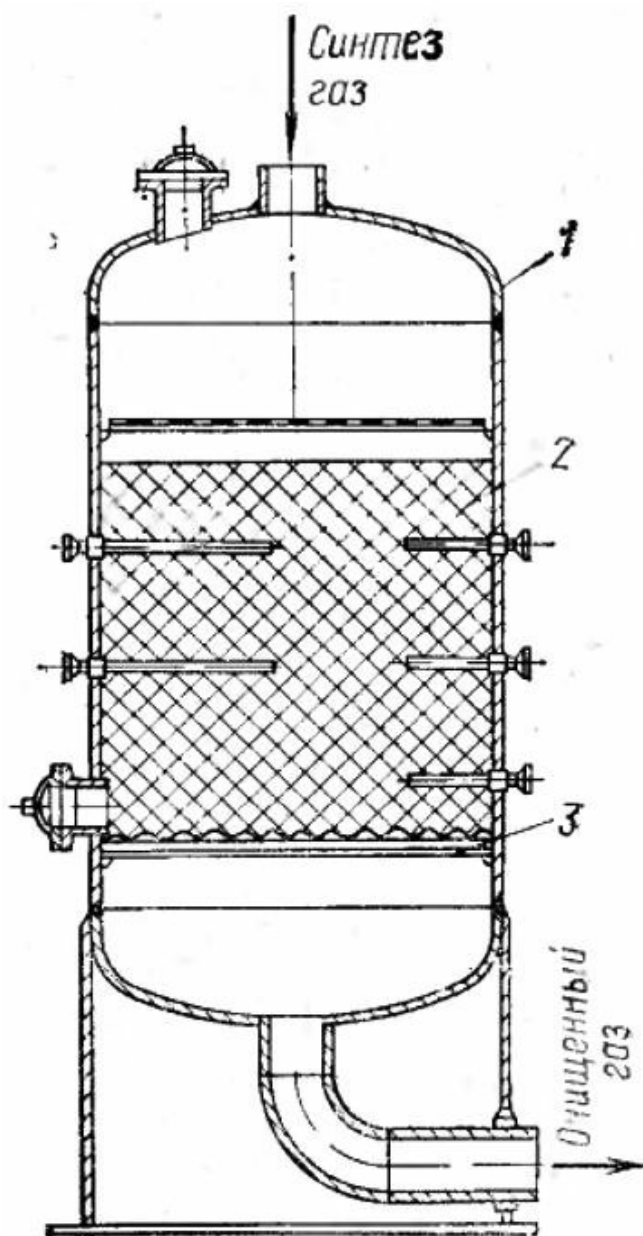
Рисунок 11.2 – Технологічна схема метанування [2, 11].

Неочищена азото-воднева суміш, спочатку нагрівається в підігрівачі 1 до 97 °С за рахунок тепла конвертованої парогазової суміші, що пройшла водноаміачну абсорбційну холодильну установку, потім в апараті 2 – теплом конвертованого газу, очищеного від CO в низькотемпературному конверторі оксиду карбону.

Теплота очищеного газу після метанатора використовується для підігріву води. В цьому випадку очищена азото-воднева суміш з метанатора 3 поступає в холодильник 4 при температурі 350 °С. Тут вона охолоджується до 118 °С деаерованою живильною водою високого тиску, що спрямовується в парові котли ( $P = 10,5$  МПа). При цьому вода нагрівається до 288 °С. Далі газ надходить в холодильник 5, де охолоджується до 57 °С, віддаючи теплоту недеаерованій живильній воді низького тиску, що нагрівається до 50 °С.

Остаточно азото-воднева суміш охолоджується в апараті повітряного охолодження 6 (до 43 °С), надходить далі в відділювач вологи 7.

Очищення здійснюється при 320-380 °С, об'ємній швидкості 4000 год<sup>-1</sup> і тиску 2,4-2,5 МПа. Лінійна швидкість газу в апараті становить 0,3-0,4 м/с. Залишкова концентрація оксидів карбону не перевищує 20 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.



1 – корпус; 2 – каталізатор; 3 – опорна решітка

Рисунок 11.3 – Конструкція поличкового апарату [2, 11].

Метанатор (рисунок 11.3) представляє собою вертикальний циліндричний зварний апарат з полицями, який виготовлений з хром-молібденової сталі 12ХМ. Він має висоту циліндричної частини 7,66 м і внутрішній діаметр 3,8 м.

Об'єм каталізатора складає 40 м<sup>3</sup>. Для завантаження і розвантаження каталізатора апарат має відповідно верхній і нижній люки.

На опорну балочну конструкцію, розташовану знизу апарата, укладають колосникову решітку, яку покривають металевою сіткою з отворами розміром дещо меншим, ніж гранули каталізатора. Зверху сітки насипають шар керамічної або металевої насадки, яка перешкоджає забиванню сітки частинками каталізатору, а потім завантажують каталізатор через верхній люк.

Зверху на каталізатор укладають сітку з нержавіючої сталі, шар металевих або керамічних кілець висотою 0,25-0,5 м і розподільчу решітку. Шар насадки частково захищає каталізатор від крапель розчину поглинача CO<sub>2</sub>, механічних домішок, а також виконує функції вирівнювання температури і швидкості потоку газу у перерізі апарату. Гідравлічний опір метанатора складає 0,02-0,05 МПа.

В реальних умовах процес тонкого очищення (метанування) перебігає в зовнішньо дифузійній області. Особливості перебігу процесу у цій області враховано алгоритмом розрахунку [2] зовнішньої поверхні (а зрештою об'єму) каталізатору, що базується на рівнянні швидкості масовіддачі:

$$\omega = \beta \cdot \Delta C \cdot F,$$

де  $\omega$  – швидкість процесу за CO або CO<sub>2</sub>, кмоль/с;

$\beta$  – коефіцієнт масовіддачі за CO або CO<sub>2</sub>, м/с;

$\Delta C$  – рушійна сила процесу за CO або CO<sub>2</sub>, кмоль/м<sup>3</sup>;  $F$  – поверхня контакту фаз, м<sup>2</sup>.

$$\Delta C = C_{nom} - C_{нов}.$$

Внаслідок великої швидкості хімічної реакції концентрації реагенту у потоці і біля зовнішньої поверхні каталізатора значно відрізняються:  $C_{nom} \gg C_{нов}$ , причому за граничних умов  $C_{нов}$  може наближатися до нуля.

З вищенаведеного рівняння випливає, що швидкість гетерогенно-каталітичного процесу, який перебігає у зовнішньо-дифузійній області (лімітується швидкістю підводу реагентів з потоку до каталізатору), завжди описується рівнянням першого порядку, якою б не була істинна кінетика

перетворень вихідних речовин на продукти, оскільки швидкість  $\omega$  визначається закономірностями масопереносу, а не хімічної кінетики.

Розрахунок коефіцієнту масовіддачі базується на рівнянні, що пов'язує критерій Нусельта:

$$Nu = \beta \cdot d/D$$

з критеріями Рейнольда:

$$Re = W \cdot d/\nu$$

і Прандтля:

$$Pr = \nu/D:$$

$$Nu = 0.395 \cdot Re^{2/3} \cdot Pr^{1/3}.$$

Звідки

$$\beta = \frac{0,395 W^{2/3} D^{2/3}}{d^{1/3} \nu^{1/3}},$$

де  $d$  – еквівалентний діаметр гранули каталізатору, м. Відповідає діаметру сфери того ж об'єму, що і циліндрична таблетка;

$D$  – коефіцієнт дифузії відповідного компоненту в газовій суміші, м<sup>2</sup>/с;

$W$  – лінійна швидкість газового потоку, м/с;

$\nu$  - кінематична в'язкість газової суміші, м<sup>2</sup>/с.

Ці розрахунки виконуються окремо для CO і CO<sub>2</sub>.

Як впливає з останньої залежності, інтенсифікувати процес масовіддачі можна збільшенням лінійної швидкості руху потоку і зменшенням розміру гранул каталізатора. Останнє при однаковій масі каталізатора підвищує і зовнішню поверхню  $S_{зовн}$ , яка оборотне пропорційна розміру гранули каталізатору.

Підвищення температури процесу незначною мірою впливає на збільшення  $\beta$  оскільки коефіцієнт дифузії слабо залежить від температури ( $D \equiv a_1 \cdot T^{1.7}$ ), при цьому в'язкість газового середовища з підвищенням температури збільшується (на відміну від рідини!). Враховуючи вплив тиску (у газових середовищах) на коефіцієнт дифузії ( $D = \frac{a_2}{P}$ ), можна було б

рекомендувати для інтенсифікації перенесення маси зниження тиску, однак при цьому одночасно зменшаться парціальні тиски реагентів у потоці, а також концентрація  $C_{nom}$ , кмоль/м<sup>3</sup>. Як це не парадоксально іноді звучить для студентів, але зі збільшенням тиску зменшується лінійна швидкість потоку у реакторі. Нагадаємо, що лінійна швидкість дорівнює відношенню витрати (по суті продуктивності, м<sup>3</sup>/с) до перетину апарату (м<sup>2</sup>):  $W = R/S$ . Збільшення тиску приводить до зменшення об'єму газу, в даному випадку до зменшення витрати  $R$  і, отже, до зменшення лінійної швидкості. Не забуваємо при цьому, що збільшення тиску в реакторі дає можливість збільшення, насамперед, його продуктивності і зменшення габаритів апарату (об'єм апарату або каталізатору  $V=R \cdot \tau$ , де  $\tau$  – час контактування). Висновок: варіювання тиску і геометричних параметрів реактору при проектуванні має бути направлено на збільшення продуктивності і швидкості процесу. Ще простіше: при заданій продуктивності збільшення тиску призводить до зменшення діаметру реактору. Підвищений тиск збільшує швидкість процесу через збільшення  $C_{nom}$ , кмоль/м<sup>3</sup>, і зменшує металоємність реактору.

Для каталітичного процесу, що відбувається у зовнішньо-дифузійній області, недоцільно збільшувати активність каталізатора, оскільки, чим вона більша, тим вища швидкість хімічної взаємодії і тим більше процес занурюється у зовнішньо-дифузійну область. Враховуючи те, що реакція відбувається на зовнішній поверхні каталізатора або в тонкому приповерхневому шарі, недоцільно також збільшувати пористість каталізатора. Як наслідок, спосіб приготування каталізаторів для роботи в цій області – метод просочування (каталізатори метанування), або приготування каталізатору в вигляді металевих плівок чи сіток (незабаром зустріч з платиновим сітчастим каталізатором окиснення аміаку у виробництві нітратної кислоти).

## Лекція 12. Теоретичні основи синтезу аміаку

*Фізико-хімічні основи синтезу аміаку. Термодинаміка, каталізатори, кінетика синтезу.. Вплив інертних газів на термодинаміку і кінетику синтезу. Вплив концентрації інертних газів на параметри процесу – витрати свіжого і продувного газів. Конденсація аміаку: вплив технологічних параметрів на ступінь конденсації, необхідність двох ступенів*

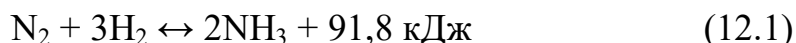
Технологія синтезу аміаку з елементів є сучасним методом фіксації атмосферного азоту, що покликана забезпечити потреби людства у азотовмісних сполуках. У зв'язку з цим аміак є основною проміжною сировиною для одержання практично усіх інших продуктів зв'язаного азоту, до найбільш поширених з яких відносяться азотна кислота, її солі і добрива. У світовій практиці 80 % від загального обсягу виробництва аміаку використовується у виробництві мінеральних добрив.

Найбільш розповсюдженою схемою отримання аміаку у світі і в Україні являється схема під середнім тиском (порядку 30 МПа). Основні потужності існуючих виробництв нашої країни: 600 т/добу, 1360 т/добу та 1700 т/добу.

Аміак дуже стійкий; його дисоціація на азот і водень стає помітною лише при температурі 1197 °С. Газоподібний аміак дуже добре розчинний у воді: при температурі 15 °С та атмосферному тиску в 1 л води розчиняється 727 л аміаку. Рідкий аміак є гарним розчинником для багатьох органічних і неорганічних сполук. У рідкому стані аміак є дуже гарним холодоагентом.

### Рівновага реакції синтезу аміаку

Рівновага реакції синтезу аміаку



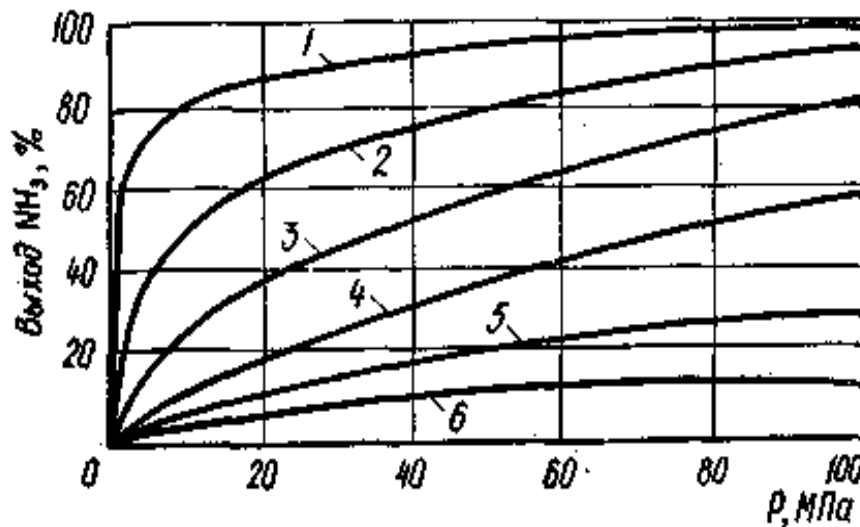
зміщується вправо з пониженням температури і підвищенням тиску. Склад аміаку в рівноважній газовій суміші приведено на рисунку 12.1.

Константа рівноваги синтезу аміаку:

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}, \quad (12.2)$$

де  $P_{N_2}$ ,  $P_{H_2}$ ,  $P_{NH_3}$  - парціальні тиски азоту, водню, аміаку;  $K_p$  - константа рівноваги.

Концентрації аміаку в рівноважній газовій суміші при об'ємному співвідношенні  $H_2 : N_2 = 3$ , представлені на рисунку 12.1.



Значення  $T$ , К: 1 – 473; 2 – 573; 3 – 673; 4 – 773; 5 – 873; 6 - 973

Рисунок 12.1 – Залежність рівноважного виходу аміаку при співвідношенні  $H_2/N_2 = 3$  від температури і тиску [3, 7].

З рисунку 12.1 видно, що в умовах (температура 673-773, тиск 30 МПа), при яких відбувається синтез аміаку, повне перетворення  $H_2$  і  $N_2$  в аміак неможливе – рівноважний вихід аміаку не перевищує 44 %. Практичний є ще меншим. Тому синтез аміаку ведуть у замкнутих (циклічних) установках, у яких аміак, що утворюється в результаті синтезу, конденсується й відокремлюється (сепарується), а газ, що залишився, циркуляційним компресором знову повертається у виробничий цикл і приєднується до свіжого газу.

Зауважимо, що вихід аміаку знижується в присутності інертних газів. Вплив інертів розглядається далі за текстом. В результаті неповної конденсації аміак присутній на вході в колону синтезу, що також негативно впливає на зсув рівноваги і вихід аміаку.

## Каталізатори синтезу аміаку

Каталізаторами, що прискорюють процес утворення аміаку, є залізо, осмій, уран, молібден, марганець, вольфрам і деякі інші метали.

До промислових каталізаторів синтезу аміаку пред'являються високі вимоги. Каталізатор повинен бути активним впродовж тривалого часу, стійким до дії каталітичних отрут – домішок, які можуть надходити в колону синтезу аміаку з азото-водневою сумішшю. Тому в процесі синтезу аміаку необхідно використовувати азото-водневу суміш високої чистоти, що особливо важливо у зв'язку з будівництвом і впровадженням у промисловість потужних агрегатів синтезу аміаку – великі потужності визначають і можливі великі втрати.

Для пошуку активних каталізаторів синтезу аміаку були проведені численні дослідження, у результаті яких встановлено, що каталізатори, які складаються з декількох речовин, більш активні, ніж окремі складові їхньої речовини. Особливо активними й більш дешевими є залізні каталізатори, активовані деякими металами. Дуже високою активністю володіє пористе залізо, отримане відновленням магнітного змішаного оксиду заліза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  – ферит заліза) при температурі (570-670) К. При цьому утворюється залізо кристалічної (кубічної) структури, яка властива  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , яка не містить атомів кисню. У таких кристалах перебувають енергетично неврівноважені атоми заліза. Створюване ними енергетичне поле визначає каталітичну активність заліза.

При температурах синтезу аміаку відбувається ріст кристалів заліза, внаслідок чого зменшується кількість неврівноважених атомів і поверхня каталізатора, що приводить до зниження його активності. Щоб при тривалій роботі каталізатора перешкодити переходу його активних центрів у неактивний стан, до складу каталізатора вводять активатори (прототори), наприклад оксид алюмінію, який важко відновлюється й обволікає кристали заліза тонкою оксидною плівкою, що ускладнює взаємодію між атомами заліза й тому сповільнює ріст кристалів.

При відсутності в каталізаторі  $Al_2O_3$  кристали заліза в процесі синтезу аміаку збільшуються до розмірів порядку 60 нм і питома поверхня їх скорочується до  $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ . При наявності ж оксиду алюмінію припиняється ріст кристалів по окремих гранях, розміри кристалів зберігаються такими ж, які утворилися при відновленні  $Fe_3O_4$ , тобто 40 нм і менші. Таким чином,  $Al_2O_3$  перешкоджає спіканню кристалів заліза один з одним, внаслідок чого їх питома поверхня зберігається на рівні  $15 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Оксид алюмінію має таку ж кристалічну структуру, як і  $Fe_3O_4$ , але оскільки  $Al_2O_3$  не відновлюється до металу, він не приймає участі в рості кристалів. Оптимальна кількість  $Al_2O_3$  в сплаві з  $Fe_3O_4$  становить (2-4) %. Подальше збільшення вмісту  $Al_2O_3$  у сплаві недоцільно, оскільки оксид алюмінію не бере участь у взаємодії  $H_2$  і  $N_2$  (як залізо), але може затримувати на поверхні каталізатора вже утворений аміак. Тому крім  $Al_2O_3$  у залізний каталізатор вводять оксид калію  $K_2O$ . Його активуюча дія обумовлена тим, що  $K_2O$  сприяє видаленню з поверхні каталізатора аміаку, що утворився, у газовий об'єм. Кількість  $K_2O$ , яка вводиться у каталізатор, повинна бути пропорційна добавці  $Al_2O_3$ .

З 1967 р. введений стандартний каталізатор синтезу аміаку СА-1 двох марок: СА-1 – окислений, СА-1В – відновлений.

Склад каталізатора СА-1:

Основні компоненти, % (мас.)	Домішки, % (мас.), не більше
FeO.....29-36	SO <sub>3</sub> .....0,015
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....3-4	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....0,02
CaO.....2-3	CuO.....0,1
MgO.....до 0,7	NiO.....0,05
SiO <sub>2</sub> ..... до 0,7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....решта

Передовий спосіб отримання аміаку фірми "Kellogg" (КААР), в основу якого покладено створення нового високоефективного каталізатора, забезпечує досягнення дуже високих економічних показників. Технологія КААР вперше

застосувала каталізатор не на основі заліза. Каталізатор був розроблений спільно фірмами «Kellogg» і «Брітш Петролеум». Цей новий каталізатор синтезу відрізняється, перш за все активним елементом з благородного металу – рутенієм на вуглецевому носії. Формула каталізатора становить НОУ-ХАУ фірм. Каталізатор володіє активністю, що в 20 разів перевищує активність магнетиту. Ефективність каталізатора зберігається при високих концентраціях аміаку і в широкому діапазоні співвідношень азоту та водню. Підкреслимо, що важливою є дуже висока ефективність каталізатора при низькому тиску (порядку 10 МПа) і низькій температурі.

### Кінетика процесу синтезу аміаку

Синтез аміаку з газоподібних азоту й водню протікає з вимірною швидкістю тільки при участі твердих каталізаторів. Механізм реакції синтезу аміаку можна представити в такий спосіб. Адсорбовані молекули азоту реагують із атомами заліза, утворюючи нітриди заліза. Молекули водню, взаємодіючи на поверхні каталізатора з нітридами заліза, утворюють ряд проміжних комплексних сполук  $Fe_xNH$ ,  $Fe_xNH_2$ , аж до  $Fe_xNH_3$ . Комплекс  $Fe_xNH_3$ , є нейтральним, і його розкладання приводить до утворення аміаку  $NH_3$ , молекули якого десорбуються з поверхні каталізатора в газовий об'єм.

Тьомкін і Пижов, які вивчали кінетику процесу на технічному залізному каталізаторі, активованому  $Al_2O_3$  і  $K_2O$ , встановили, що швидкість синтезу аміаку визначається рівнянням

$$\frac{dP_{NH_3}}{d\tau} = k_1 \frac{P_{N_2} P_{H_2}^{1.5}}{P_{NH_3}},$$

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

Порядки по компонентам: 1, 1,5, і (мінус) 1 по азоту, водню і аміаку, відповідно.

Розглянемо два критерію оптимальності відносно концентрацій реагентів. З рівняння очевидно, що максимальна швидкість реакції синтезу аміаку в

початковій стадії процесу відповідає співвідношенню реагентів  $P_{H_2} : P_{N_2} = 1,5$ , а не стехіометричному складу газу, відповідно до реакції синтезу аміаку (12.1). Але в промисловості не підтримується співвідношення  $P_{H_2} : P_{N_2} = 1,5$ . Відповідно з реакцією (12.1) максимальний вихід аміаку при високих тисках повинен спостерігатися для стехіометричного співвідношення  $P_{H_2} : P_{N_2} = 3:1$ . В умовах промислового каталітичного синтезу підтримується при співвідношенні  $P_{H_2} : P_{N_2}$  близьким до 3,12. Максимальна концентрація аміаку сприяє більш повній його конденсації.

Кінетичне рівняння, що враховує перебіг зворотної реакції, відоме в літературі як рівняння Тьомкіна–Пижова:

$$\omega_{\text{кін}} = k_1 p_{N_2} \left( \frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \right)^a - k_2 \left( \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^{1-a}, \quad (12.3)$$

де  $\omega_{\text{кін}}$  – швидкість реакції, кмоль  $NH_3/(m^2 \text{кат} \cdot \text{год})$ ;  $k_1$  – константа швидкості прямої реакції, кмоль  $NH_3/(m^2 \text{кат} \cdot \text{год} \cdot \text{атм}^{1+\alpha})$ ;  $k_2$  – константа швидкості зворотної реакції, кмоль  $NH_3 \cdot \text{атм}^{1-\alpha}/(m^2 \text{кат} \cdot \text{год})$ ;  $p_{N_2}, p_{H_2}, p_{NH_3}$  – парціальні тиски  $N_2, H_2, NH_3$ , атм;  $\alpha$  – постійна, що характеризує ступінь покриття поверхні каталізатора азотом; як правило, для залізного каталізатора  $\alpha = 0,5$ .

Енергія активації для даного каталізатора становить 58,61 кДж/моль.

Питома продуктивність (інтенсивність) колони синтезу (в кілограмах  $NH_3$  за годину на  $1 m^3$  каталізатора) визначається по формулі

$$g = 0,771 \omega a_1 \sigma,$$

де  $\omega$  - об'ємна швидкість в розрахунку на газ, що надходить у колону,  $\text{год}^{-1}$ ;  $a_1$  - частка аміаку, що утворюється в колоні синтезу:

$$a_1 = \frac{A_1 - A_2}{100 + A_2},$$

де  $A_1$  – вміст аміаку в газі на виході з колони синтезу, %;

$A_2$  - вміст аміаку на вході в колону синтезу, %;

0,771 – густина аміаку  $\text{кг/м}^3$  (дещо відрізняється від  $17/22,4=0,759$ );

$\sigma$  - зменшення об'єму газової суміші в результаті протікання реакції синтезу аміаку в колоні:

$$\sigma = \frac{100 + A_2}{100 + A_1}.$$

Підвищення питомої продуктивності каталізатора (одиниці його об'єму) зі збільшенням об'ємної швидкості обумовлюється тим, що вміст аміаку в газовій суміші на виході з колони зменшується в значно меншій кількості, чим зростає об'ємна швидкість. Кожному значенню тиску відповідає певна оптимальна об'ємна швидкість газу, перевищення якої призводить до збільшення експлуатаційних витрат у виробництві аміаку.

У промисловості синтез аміаку під тиском 29,43 МПа ведуть при об'ємних швидкостях (15000-30000)  $\text{год}^{-1}$ , під тиском (44,12-49,03) МПа – при об'ємних швидкостях (50000-60000)  $\text{год}^{-1}$ .

#### Вплив інертних домішок

На процес синтезу аміаку значний вплив має застосований при цьому тиск. Однак загальний тиск газової суміші ще не характеризує ефективного тиску процесу синтезу, тобто фактичного тиску азотоводневої суміші. Значення ефективного тиску залежить від вмісту інертних домішок у газі:

$$P_{ef} = P(1-i)^2,$$

де  $P$  – загальний тиск синтезу, МПа;  $i$  – вміст інертних домішок (аргон і метан) в газі, об. частки.

Отже, збільшення концентрації інертів викликає зменшення ефективного тиску, що негативно впливає як на зсув рівноваги синтезу, так і на зменшення швидкості реакції.

Інертні домішки частково розчиняються в аміаку, що конденсується. Однак зниження їх концентрації в газі внаслідок розчинності недостатньо для того, щоб інертні гази не накопичувалися в циркулюючій азотоводневій суміші.

Тому частину циркуляційного газу необхідно видаляти із циклу шляхом продувки (продувні газу). При сталому процесі кількість інертних домішок, що видаляють із циклу, дорівнює їхній кількості, що надходить у цикл зі свіжим газом. Обсяг азото-водневої суміші  $V_{пр}$  (постійна продувка системи), що повинна бути виведена із циклу на 1 т одержуваного аміаку, з урахуванням розчинності інертних газів у рідкому аміаку визначається з рівняння матеріального балансу за інертами [3]:

$$V_{св} \cdot i_{св} = V_{пр} \cdot i_{пр} + i_p,$$

з якого (концентрація компонентів продувального і циркуляційного газів однакова):

$$V_{пр} = \frac{i_{св} V_{св} - i_p}{i_{ц}}, \quad (11.4)$$

де  $V_{пр}$  – об'єм продувних газів, м<sup>3</sup>/т NH<sub>3</sub>;  $i_{св}$  – концентрація інертних домішок у свіжій азотоводневій суміші, частки одиниці;  $V_{св}$  – об'єм свіжої азотоводневої суміші, необхідної для виробництва 1 т аміаку, м<sup>3</sup>/т;  $i_p$  – об'єм інертних газів, що розчинилися в аміаку, м<sup>3</sup>/т (довідкові дані);  $i_{ц} = i_{пр}$  – концентрація інертних домішок в циркуляційному газі, частки одиниці.

З рівняння (11.4) робимо висновок: якби всі інертні домішки у свіжому газі розчинилися у рідкому аміаку ( $V_{св} i_{св} = i_p$ ), то продувка була б зайвою.

Матеріальний баланс за азотоводневою сумішшю (ABC):

$$V_{св} \cdot N_{св} = V_{стех} + V_{пр} \cdot N_{пр} + S, \quad (11.5)$$

де  $N_{св}$ ,  $N_{пр}$  – концентрація ABC, частка, у свіжому і продувальному газі, відповідно;

$V_{стех}$  – стехіометрична витрата ABC, м<sup>3</sup>/1 т аміаку:

$$V_{стех} = 2 \cdot 1000 \cdot 22,4 / 17 = 2635;$$

$S$  – розчинність ABC у рідкому аміаку (довідкові дані), м<sup>3</sup>/т.

З рівняння (11.5) витратний коефіцієнт за свіжим газом, м<sup>3</sup>/т:

$$V_{св} = (V_{стех} + V_{пр} \cdot N_{пр} + S) / N_{св} \quad (11.6)$$

Вирішуючи систему двох рівнянь (11.4) і (11.6), визначають витрати продувального і свіжого газів. З урахуванням втрат ABC з продувним газом і з

рідким аміаком (внаслідок розчинення), витрата свіжої азото-водневої суміші на синтез 1 т аміаку досягає (2800-2900) м<sup>3</sup>.

### Конденсація аміаку

У процесі каталізу азото-воднева суміш переходить в аміак лише частково. Для рециркуляції азото-водневої суміші (для повторного використання) з неї потрібно виділити аміак. Це досягається двома способами: конденсацією аміаку при охолодженні газової суміші й вимиванням його з газової суміші водою, в результаті чого утворюється аміачна вода.

Найпоширеніший спосіб конденсації аміаку, заснований на тому, що при зниженні температури газової суміші знижується пружність насиченої пари аміаку й настає конденсація аміаку (приклад: у природі випадіння роси).

У системах синтезу аміаку газова суміш охолоджується у дві ступені: водою (попередня конденсація за високого тиску) і аміаком, що випаровується (згадайте аміачну холодильну установку). Дві ступені конденсації сприяють зменшенню навантаження на випарник аміаку при проведенні другої ступені.

Концентрація пари аміаку в газовій суміші визначається з рівняння, %:

$$C = \frac{p \cdot 100}{P_0}, \quad (11.7)$$

де  $P_0$  - загальний тиск газу в системі, атм;  $p$  - парціальний тиск аміаку, атм.

Підставляючи у рівняння (11.7) значення довідкових парціальних тисків аміаку для різних температур при постійному тиску  $P_0$ , можна знайти концентрацію пари аміаку в газовій суміші над рідким аміаком для будь-яких температур.

В сильно стисненому газі частина рідкого аміаку у вигляді крапель втримується у зваженому стані (туман) й виноситься з газом з відділювача крапель. Чим більше тиск газу, тим більша його густина і тим більше виноситься з газом крапель аміаку.

Вміст аміаку в газовій суміші при насиченні залежно від температури й тиску можна визначити по формулі:

$$\lg \%NH_3 = 4,1856 + \frac{5,987879}{\sqrt{P}} - \frac{1099,544}{T}, \quad (11.8)$$

де Р - тиск суміші, атм; Т - температура газової суміші, К.

Рівнянням (11.6) користуються для кількісної оцінки стадії конденсації.

Матеріальний баланс вузла конденсації і сепарації аміаку [3]:

$$R_{g1} = R_{g2} + R_{NH_3}. \quad (11.9)$$

Матеріальний баланс за аміаком:

$$R_{g1} \cdot N_1 = R_{g2} \cdot N_2 + R_{NH_3}. \quad (11.10)$$

У цих рівняннях  $R_{g1}$ ,  $R_{g2}$ ,  $R_{NH_3}$  – витрата газу на вході, на виході і витрата рідкого аміаку, відповідно;  $N_1$ ,  $N_2$  – молярна частка аміаку у газі на вході і виході вузла. Концентрація  $N_2$  визначається з використанням вище наведеного рівняння Ларсона-Блека (11.8). *Увага: спочатку отримують логарифм концентрації, потім концентрацію у %, а вже потім у частках.*

Рішення системи двох рівнянь (11.9-11.10) дозволяє отримати невідомі витрати  $R_{g2}$  і  $R_{NH_3}$ . Цей розрахунок виконують послідовно для першої (водяне і/або повітряне охолодження) та другої (у випарнику рідкого аміаку) ступенів конденсації з відповідними вихідними даними по температурі Т, тиску Р, витраті газу на вході  $R_{g1}$  і вхідної концентрації аміаку  $N_1$ .

### **Лекція 13. Технологічні схеми і обладнання синтезу аміаку**

*Технологічна схеми синтезу аміаку. Конструкції колон синтезу. Воднева корозія та її попередження. Організація теплообміну (температурного режиму). Розрахунок об'єму каталізатора за об'ємною швидкістю. Допоміжне устаткування – конденсаційна колона і випарник*

Опис технологічної схеми синтезу аміаку продуктивністю 600 т/добу

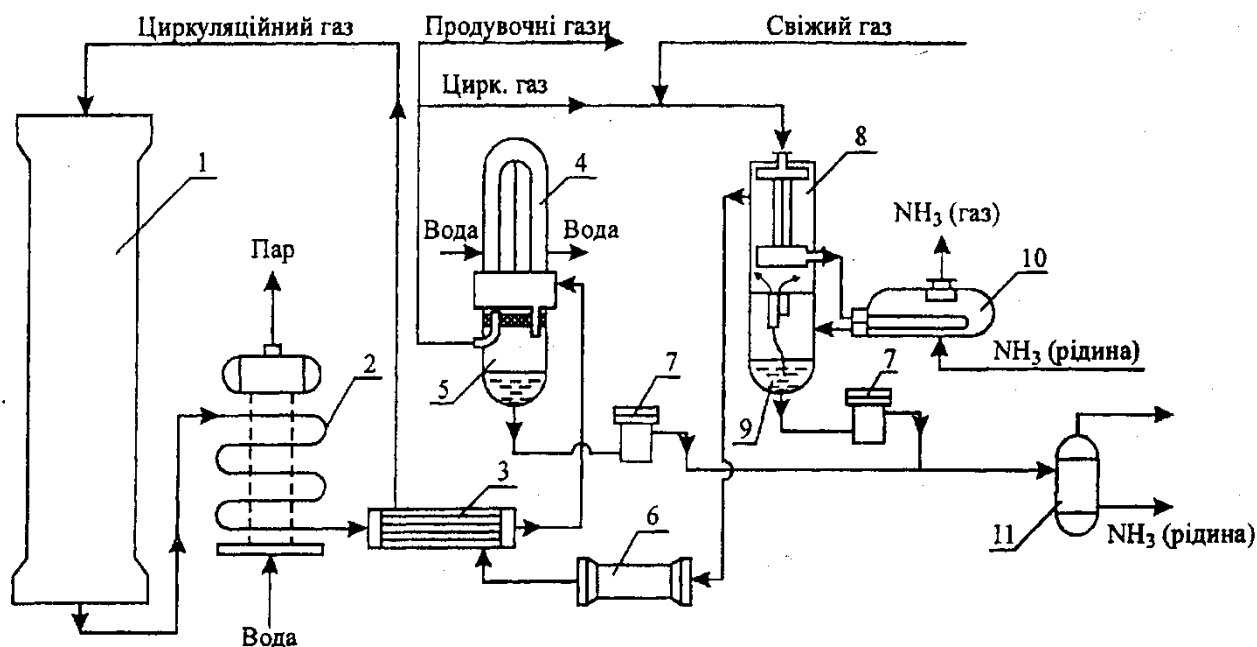
Це найстаріша схема синтезу аміаку, що досі працює, наприклад, на ПрАТ «РІВНЕАЗОТ» і «АЗОТ» (м. Черкаси) – рисунок 13.1.

Свіжий синтез-газ під тиском 32,55 МПа та температурою 411-408 К (підвищена температура за рахунок компресії) надходить у блок синтезу аміаку - в лінію циркуляційного газу (перед вторинною конденсацією). Проходячи

трубками холодного теплообмінника 8, циркуляційний газ охолоджується до 293 К газом, що проходить міжтрубним простором після вторинного сепаратора 9. З трубного простору теплообмінника 8 циркуляційний газ надходить у трубний простір випарника 10, де охолоджується до 272-271 К за рахунок випаровування у міжтрубному просторі рідного аміаку. При цьому відбувається часткова конденсація з газу аміаку та очищення газу від пари води, двооксиду вуглецю й оливи. Охолоджений у випарнику 10 газ, що містить аміак у вигляді крапель та туману, надходить у вторинний сепаратор 9, де відбувається виділення рідкого аміаку, що містить  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  й оливу. Циркуляційний газ після вторинного сепаратора 9 проходить міжтрубним простором холодного теплообмінника 8, де нагрівається до 293 К за рахунок теплоти газу у трубному просторі. Після теплообмінника газ з тиском 31,86 МПа спрямовується на відцентровий циркуляційний компресор 6, де стискається до робочого тиску 34,31 МПа.

Стиснутий циркуляційний газ з тиском 34,31 МПа та температурою близько 303 К надходить у міжтрубний простір горизонтального теплообмінника 3, де нагрівається до 443-453 К за рахунок теплоти газу, який проходить протитечією у трубному просторі після котла-утилізатора 2. З теплообмінника 3 циркуляційний газ спрямовується у колону синтезу аміаку 1, у якій за температури 648-773 К здійснюється реакція синтезу аміаку. Принцип дії колони описаний нижче. Газова суміш, що вже прореагувала і виходить з колони синтезу, з температурою 553-683 К надходить у паровий котел-утилізатор 2, де віддає частину тепла для виробництва пари з тиском 3.5-4 МПа і температурою 513-518 К. З котла-утилізатора 2 циркуляційний газ з температурою 463-483 К спрямовується у трубний простір горизонтального теплообмінника 3, у якому віддає тепло потоку газу, що йде після компресора 6 у колону синтезу 1, й охолоджується до 333-353 К. Подальше зниження температури циркуляційного газу до 303 К відбувається у трубках водяного первинного конденсатора 4 водою, яка протікає міжтрубним простором. Аміак, що сконденсувався, відділяється у первинному сепараторі 5, а циркуляційний

газ після відбору продувного газу спрямовується на змішування зі свіжим синтез-газом - цикл повторюється. Рідкий аміак з сепараторів 5 і 9 очищують у магнітних фільтрах 7 від каталізаторного пилу, редуцюють до 4 МПа та спрямовують у збірник 11. При зниженні тиску рідкого аміаку з нього виділяються розчинені гази ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $Ar$ ) і газоподібний аміак, утворюючи так звані танкові гази. Танкові та продувні гази передають на установки для уловлення з них аміаку, а потім використовують як паливо. Газоподібний аміак, отриманий під час випаровування рідкого аміаку в міжтрубному просторі випарника 10, спрямовують на компресійну холодильну установку для зрідження або до споживача газоподібного аміаку.



1 – колона синтезу аміаку; 2 – котел-утилізатор; 3 – горизонтальний теплообмінник; 4 – водяний первинний конденсатор; 5 – первинний сепаратор; 6 – компресор; 7 – магнітний фільтр; 8 – холодний теплообмінник; 9 – вторинний сепаратор; 10 – випарник; 11 – збірник

Рисунок 13.1 – Технологічна схема синтезу  $NH_3$  продуктивністю 600 т/добу [3, 7].

Наведений опис технологічної схеми свідчить, що відмінними особливостями блоку синтезу аміаку є:

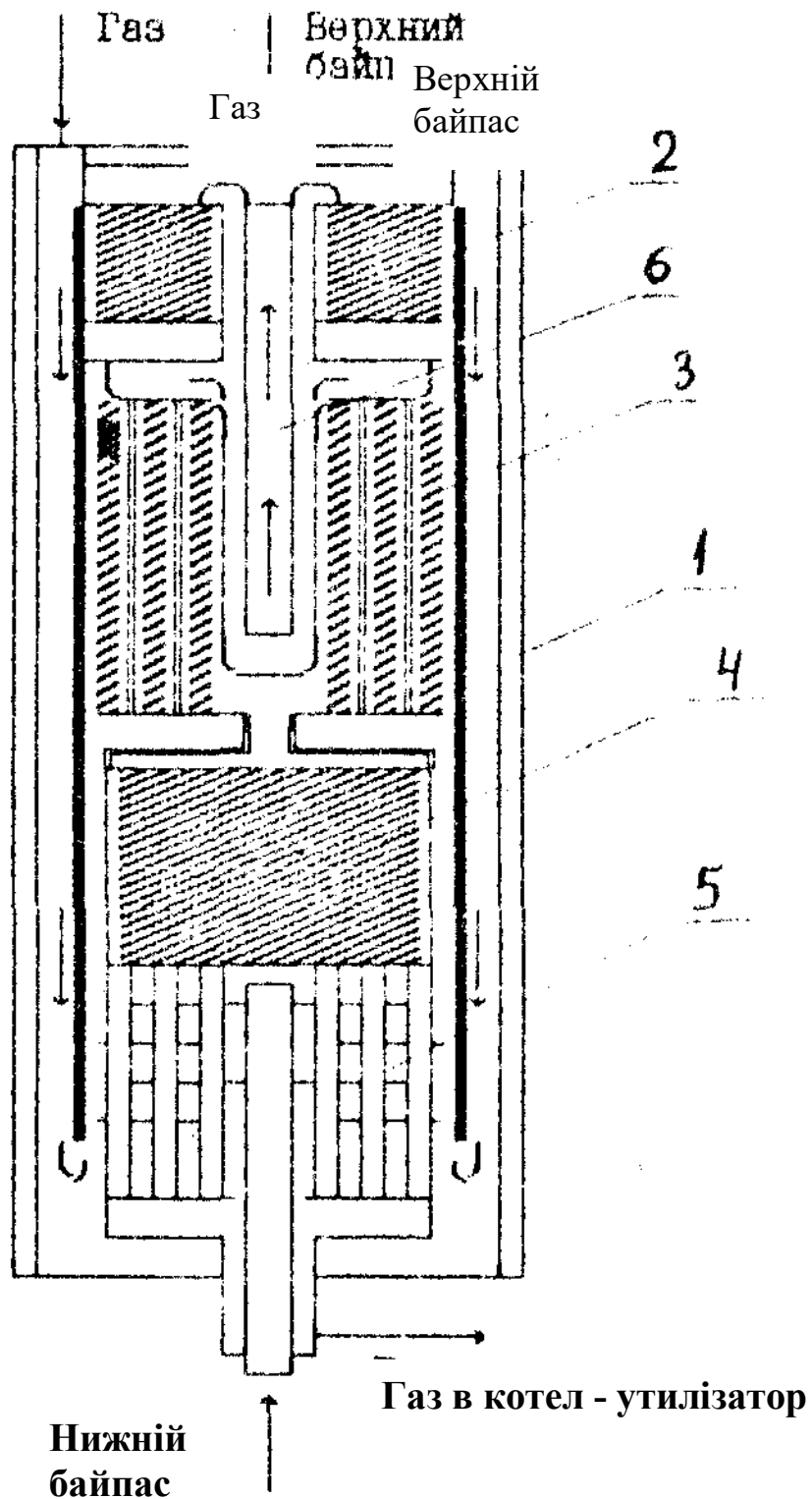
- застосування високого тиску і високих температур;
- наявність циркуляційного газового контуру;
- використання холоду;
- утилізації теплоти реакції;
- застосування складної і різноманітної реакційної та теплообмінної апаратури, що виготовляється з високоякісної сталі.

#### Конструкція колони синтезу продуктивністю 600 т/добу

Колона синтезу аміаку (рис. 13.2) представляє собою вертикальний циліндричний апарат високого тиску, призначений для здійснення реакції синтезу аміаку, з розміщеною всередині каталізаторною коробкою, яка складається з трьох полиць та нижнього теплообмінника 5. На кожній полиці знаходиться шар залізного каталізатору: верхній адіабатичний 2, середній з теплообмінними трубками 3 та нижній адіабатичний 4.

Вихідний газ поступає зверху і проходить проміжок між корпусом колони і каталізаторною коробкою. Такий хід газу захищає стінку корпусу від перегріву і, відповідно, від **водневої корозії**. Далі газ проходить по міжтрубному просторі теплообміннику 5 і поступає у теплообмінні трубки середнього шару каталізатору 3. Нагрітий до температури запалення каталізатору газ поступає через центральну трубу 6 у верхній шар каталізатору 2, потім у середній шар каталізатору 3 і нижній шар каталізатору 4.

*Ремарка. При температурі 250 °С і вище водень реагує з карбоном, що входить в склад сталі, з утворенням метану. Вилучення карбону зменшує механічну стійкість сталі і під впливом високого тиску корпус розривається.*



1 – корпус; 2 – верхний шар каталізатору; 3 – середній шар каталізатору; 4 – нижній шар каталізатору; 5 – нижній теплообмінник; 6 – центральна труба.

Рисунок 13.2 – Схема колони синтезу [3].

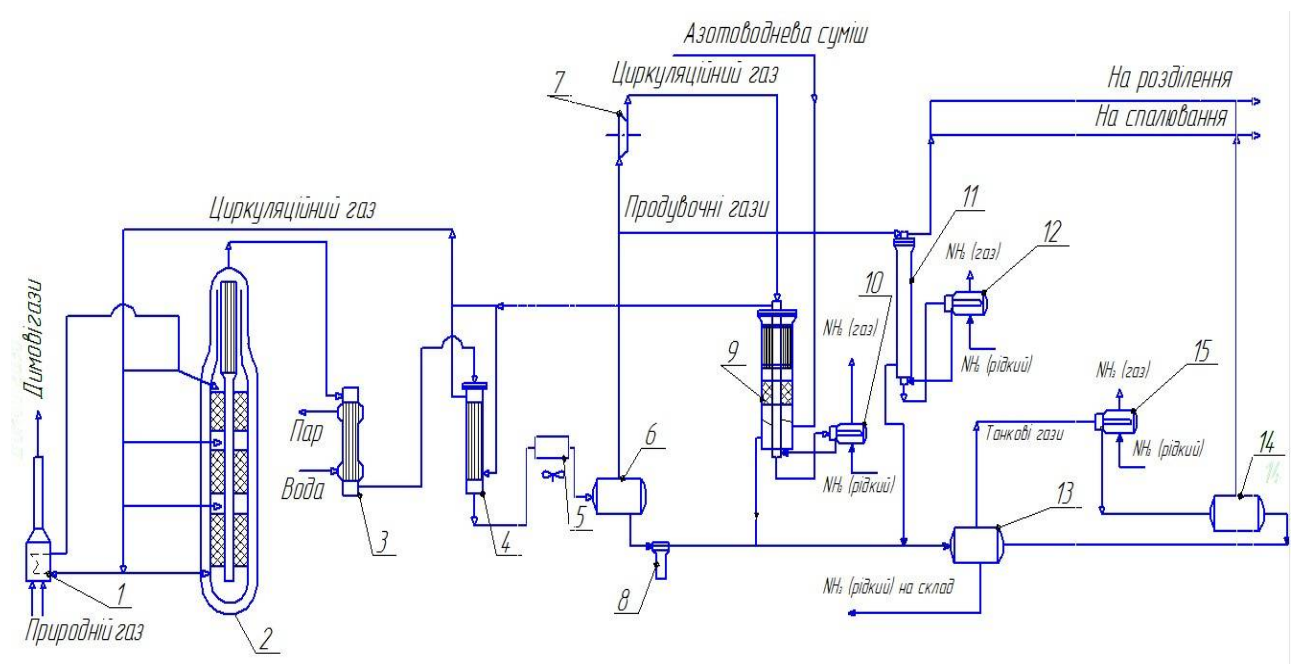
В теплообміннику колони синтезу відбувається теплообмін між газовим потоком, який іде по міжтрубному простору на синтез та газовим потоком після нижньої полки, який іде по трубному простору на вихід із колони. Умовно холодні (порядку 473 К) байпасні потоки призначені для підтримки температурного режиму к колоні синтезу.

Розподіл каталізатору : перша полиця 2 м<sup>3</sup>, друга 5 м<sup>3</sup>, третя 8 м<sup>3</sup>.

На рисунку 13.2 не показані кришка і днище колони.

### Опис багатотоннажної технологічної схеми синтезу аміаку

Схема синтезу аміаку продуктивністю до 1500 т/добу приведена на рисунку 13.3.



1 – вогневий підігрівач; 2 – колона синтезу; 3 – водяний підігрівач; 4 – виносний теплообмінник; 5 – повітряне охолодження; 6, 14 – сепаратор; 7 – циркуляційний компресор; 8 – магнітний фільтр; 9, 11 – конденсаційні колони; 10, 12, 15 – випарник; 13 – збірник рідкого аміаку

Рисунок 13.3 – Багатотоннажна технологічна схема синтезу аміаку [3, 7].

В представленій технологічній схемі азотоводневу суміш стискають в триступінчатому відцентровому компресорі до тиску 32 МПа (на рис. не показаний) і після охолодження в повітряному холодильнику до 40 °С направляють в конденсаційну колону 9. Тут свіжий газ, барботуючи через шар рідкого аміаку, очищається від залишкових  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , слідів мастила з компресорного відділення та одночасно насичується аміаком до 3-5 %.

Потім газ змішується з циркуляційним газом в сепараційній частині колони. Суміш газів проходить крізь корзину з кільцями Рашига для відділення крапель аміаку, піднімається по трубкам теплообмінника, де охолоджує газ в міжтрубному просторі, нагріваючись до 35-45 °С і виходить з конденсаційної колони у виносний теплообмінник 4. В міжтрубному просторі теплообмінника 4 газ нагрівається до 140-190 °С (зустрічним газом, який рухається по трубкам) і направляється в колону синтезу 2.

Перед колоною синтезу газова суміш, яка містить до 3,3 % ( $\text{NH}_3$ ) поділяється на декілька потоків. Основний потік газу іде в низ колони синтезу, піднімається по кільцевому зазору між корпусом колони і каталізаторною коробкою і попадає в теплообмінник, який розміщується над каталізаторною коробкою в корпусі меншого діаметру. В міжтрубному просторі теплообмінника газ нагрівається до 400-440 °С за рахунок теплообміну з газом, який виходить з каталізаторної коробки, і поступає надалі в каталізаторну зону, де відбувається утворення аміаку з азотоводневої суміші. Три лінії слугують для введення в колону синтезу байпасного газу перед кожною полицею для регулювання температури реакції. П'яту лінію з'єднують з вогневим підігрівачем 1, використовують тільки в період пуску для розігріву системи.

Проходячи послідовно три шари каталізатора, газова суміш, яка містить 14-16 % аміаку при температурі 480-530 °С по центральній трубці

піднімається вгору, проходячи по трубкам теплообмінника, де охолоджується до 335 °С і виходить з колони синтезу. Далі газова суміш проходить по трубкам підігрівача води 3, охолоджується до 215 °С, нагріваючи при цьому живильну воду від 102 до 286 °С, проходить по трубкам виносного теплообмінника 4, охолоджуючись до 60-75 °С, і поступає в повітряний холодильник 5.

Аміак, який сконденсувався при охолодженні газової суміші до 30-40 °С, відділяється в сепараторі 6, проходить магнітний фільтр 8, де очищається від каталізаторного пилу, дроселюється до 2 МПа і видається в збірник 13.

Газову суміш, яка містить 10-12 % аміаку подають з сепаратора в циркуляційний компресор 7, де дотискують до 32 МПа, компенсуючи втрати тиску на подолання гідравлічного опору елементів схеми, і подають на вторинну конденсаційну систему, яка складається з конденсаційної колони і випарника рідкого аміаку 10.

В конденсаційну колону 9 (конструкцію див. рис. 13.5) газ вводять зверху, він проходить міжтрубний простір теплообмінника, охолоджується газом, який іде по трубкам, до 20-25 °С і поступає у випарник 10 (конструкцію див. рис. 13.6), де охолоджується до (мінус 5)-0 °С аміаком, киплячим в міжтрубному просторі випарника за температури мінус 12 °С. Суміш охолодженого циркуляційного газу і сконденсованого аміаку подають в сепараційну частину конденсаційної колони 9, де проходить відділення рідкого аміаку від газу. Циркуляційний газ змішують з азотоводневою сумішшю і цикл повторюється. Рідкий аміак з конденсаційної колони 9 при температурі від мінус 5 до мінус 2 °С дроселюється до 2 МПа і видається в збірник 13.

Метан і аргон, які містяться у вихідній газовій суміші, накопичуються в циклі синтезу і понижують ефективний тиск азотоводневої суміші. Для підтримання на певному рівні концентрації інертів (метану та аргону) частину циркуляційного газу постійно виводять

з системи продувкою, яку проводять після первинної конденсації аміаку на виході із сепаратора 6.

Продувні газы під тиском 29,5 МПа направляють в конденсаційну колону 11, де вони проходять по міжтрубному простору теплообміннику і поступають в трубки випарника 12, в міжтрубному просторі, якого кипить аміак при мінус 34 °С. Продувні газы, охолодженні до мінус 28 °С, повертають в сепараційну частину конденсаційної колони 11 для відділення рідкого аміаку. Вони проходять по трубкам теплообмінника, нагріваючись при цьому до 35-40 °С газом, який йде по міжтрубному просторі. Вміст аміаку в продувному газі після охолодження знижується до 2 %. Рідкий аміак з конденсаційної колони 11 дроселюється до 2 МПа і направляється в збірник 13. В результаті зниження тиску в збірнику проходить виділення газів, які розчинилися в рідкому аміаку, при тиску 31,5 і 29,5 МПа. Ці, так звані танкові, газы ( водень, азот, метан, аргон, аміак) охолоджують в випарнику 15 до температури мінус 28 °С аміаком, який кипить при мінус 34 °С. Аміак, який сконденсувався, відділяють в сепараторі 14, а газову фазу, яка містить до 7 % аміаку змішують з продувними газыми, з яких видалений аміак, і направляють на мембранну установку для виділення аргону і водню або на спалювання в печі. Рідкий аміак з сепаратора 14 направляють в збірник рідкого аміаку 13 і потім на склад в ізотермічне сховище.

#### Колона синтезу з трьома каталізаторними полицями

Ця конструкція є модернізованим варіантом чотири полицної колони – конструкції, що була використана у перших багатотоннажних імпортих схемах синтезу аміаку.

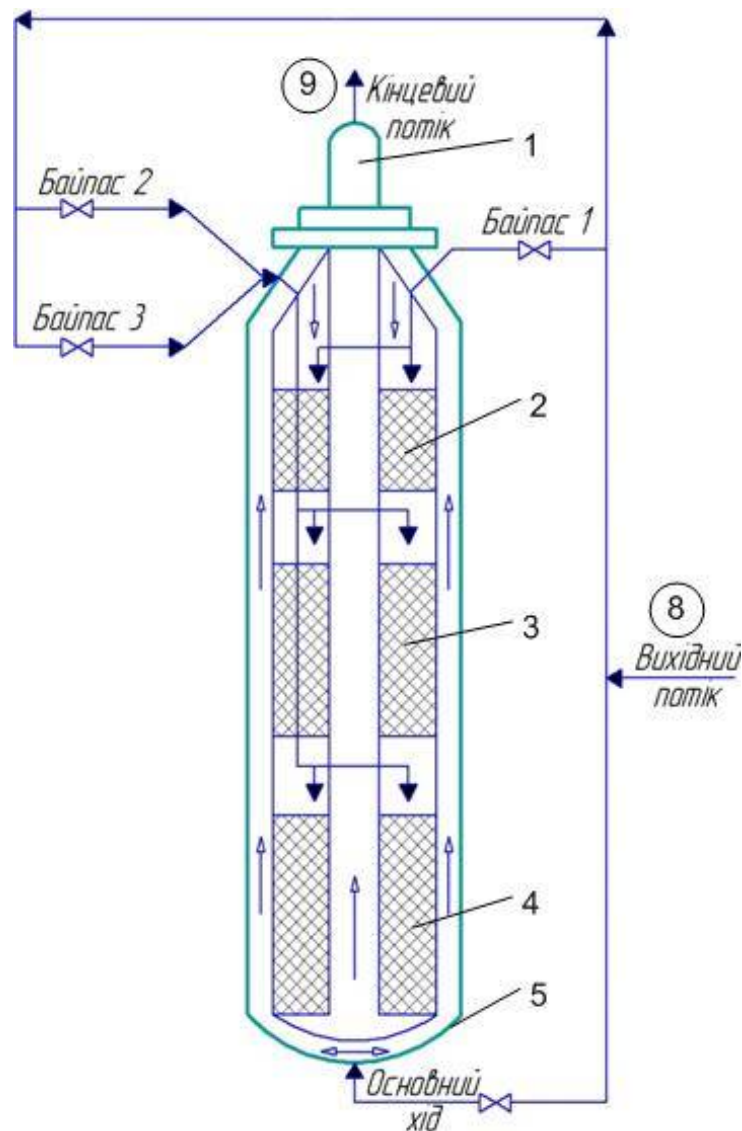
Колона синтезу - вертикальний циліндричний апарат з багат шаровим рулонованим корпусом високого тиску з вбудованим теплообмінником. Навколо внутрішнього теплообмінника у корпусі

колони синтезу вмонтована каталізаторна коробка, яка поділена на три полиці, в які завантажено залізний каталізатор.

Загальний об'єм каталізатора – 37,53 м<sup>3</sup>.

На кожну полицю є автономний вхід холодного газу.

Внутрішній діаметр корпусу колони – 2440 мм. Внутрішній діаметр каталізаторної коробки – 2210 мм. Висота циліндричної частини корпусу колони – 16780 мм.



1 – теплообмінник, 2 – перший шар каталізатора, 3 – другий шар каталізатора; – третій шар каталізатора, 5 – корпус високого тиску

Рисунок 13.4 – Схема матеріальних потоків у колоні синтезу [3].

Внутрішній теплообмінник:

Зовнішній діаметр – 880 мм. Довжина – 4800 мм. 900 трубок  $D_y$  12,7 x 2,11 мм. Поверхня теплообміну – 144 м<sup>2</sup>.

Спрощений розрахунок об'єму каталізатора за об'ємною швидкістю  $V_{об}$  (год<sup>-1</sup>) і витратою газу  $R_g$  (м<sup>3</sup>/год):  $V_{cat} = R_g / V_{об}$ . Нагадуємо, що  $1 / V_{об}$  – це час контактування (год). У промисловості синтез аміаку під тиском 29,43 МПа ведуть при об'ємних швидкостях (15000-30000) год<sup>-1</sup>, під тиском (44,12-49,03) МПа – при об'ємних швидкостях (50000-60000) год<sup>-1</sup>.

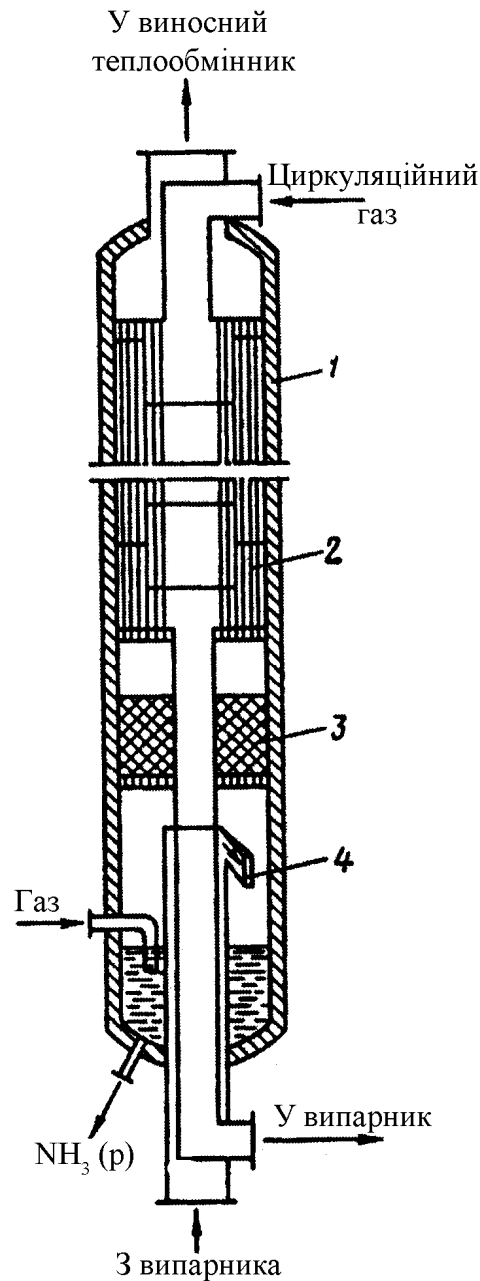
#### Конденсаційна колона і випарник рідкого аміаку

В агрегатах продуктивністю 1360 т/добу конденсаційна колона (рис. 13.5) – вертикальний циліндричний апарат із внутрішнім діаметром 2000 мм і висотою 18,9 м – складається з теплообмінника і сепараційного пристрою.

Газ, охолоджений у випарнику, через нижній штуцер надходить у сепараційний пристрій 4, у якому утворюється обертальний рух газу; при цьому частки рідини відокремлюються від газового потоку, збираються в нижній частині апарата і безупинно виводяться.

Газ піднімається уверх, проходить відбійник 3, що складається із шару кілець Рашига, і, проходячи трубний простір теплообмінника, охолоджує газ після циркуляційного колеса турбокомпресора

Свіжий газ, що входить через бічний штуцер у нижній частині апарата, барботуючи через шар рідкого аміаку, звільняється від слідів домішок і змішується в сепараційному пристрої з циркуляційним газом.



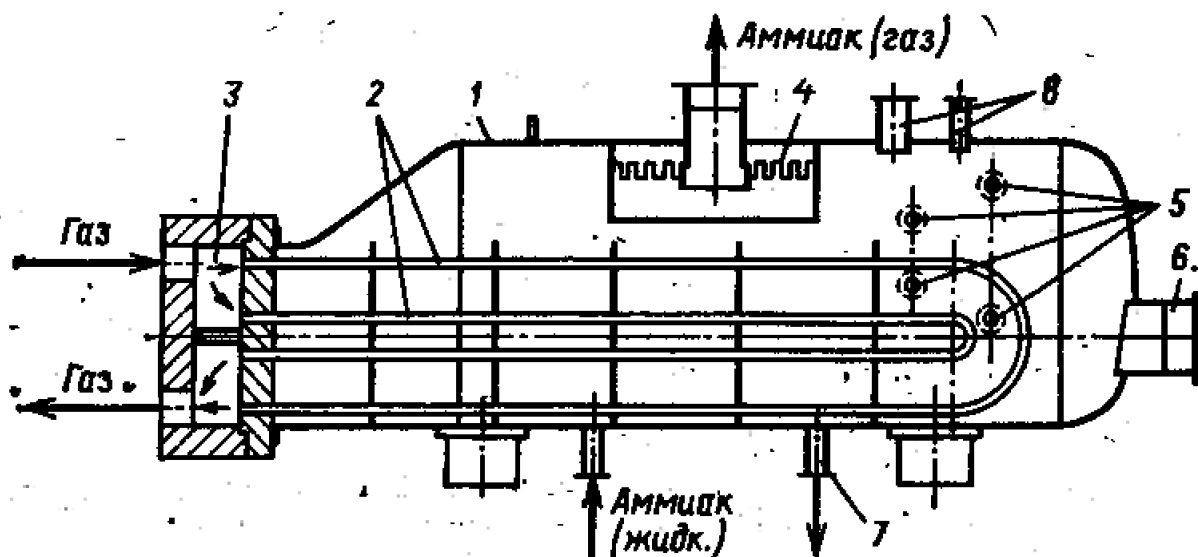
1 – корпус; 2 – теплообмінник; 3 – відбійник; 4 – сепараційний пристрій

Рисунок 13.5 – Конденсаційна колона [3, 11].

### Випарник рідкого аміаку

Випарник рідкого аміаку схеми потужністю 600 т/добу (рис. 13.6) – горизонтальний апарат довжиною 7,385 м діаметром 1771 мм. У корпусі розміщено 130 U-подібних трубок високого тиску діаметром 30x4,5 мм. Поверхня теплообміну складає 115 м<sup>2</sup>. Розрахунок поверхні з навчальною

метою ґрунтується на знаннях, отриманих при вивченні дисципліни «Процеси і апарати хімічної технології». При цьому витрата газу на вході визначається з матеріального балансу. Метою теплового балансу випарника є розрахунок витрати рідкого аміаку на вході.



- 1 – корпус; 2 – U-подібні трубки; 3 – камера високого тиску; 4 – сепаратор;  
 5 – штуцери для датчиків сигналізаторів і регуляторів рівня рідини; 6 – лаз;  
 7 – дренажний штуцер; 8 – допоміжні штуцера

Рисунок 13.6 – Випарник рідкого аміаку [3, 11].

#### Лекція 14. Виробництво нітратної кислоти: окиснення аміаку

*Хімічна схема виробництва неконцентрованої азотної кислоти. Технологія контактного окиснення аміаку. Вплив співвідношення кисень до аміаку на параметри конверсії. Фізико-хімічні основи - термодинаміка, каталізатори, кінетика.*

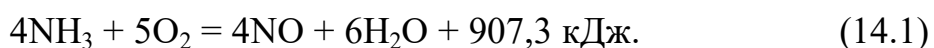
Нітратна (азотна – традиційна назва, продовжує використовуватися у заводських регламентах і при сертифікації) кислота є однією з найважливіших мінеральних кислот. За світовими об'ємами виробництва мінеральних кислот нітратна кислота займає друге місце (після сульфатної), в Україні – перше. Великі обсяги її виробництва пояснюються

зростаючим попитом на неї, як на один із початкових недорогих продуктів для отримання речовин, що містять нітроген. Відмітимо велику роль в розробці теорії і практики виробництва азотної кислоти та виданні навчальних посібників наукової школи академіка Атрощенко В.І. (Харківський політехнічний інститут).

Неконцентрована нітратна кислота використовується для виробництва нітратних добрив та мінеральних азот вмісних солей. Концентровану нітратну кислоту застосовують для одержання вибухових речовин, уротропіну, ксилолу, нафталіну та інших продуктів органічного синтезу. Реактивну нітратну кислоту особливої чистоти використовують в фармацевтичній промисловості, в наукових дослідках, в ракетобудуванні та як окисник в ракетному паливі.

Основні стадії виробництва кислоти: окиснення аміаку, окиснення оксиду азоту (II), абсорбція оксиду азоту (IV) водою, каталітичне очищення викидного газу від оксидів азоту. Перші три стадії технологічними, а четверта призначена для вирішення екологічної проблеми – запобігання потраплянню в атмосферу оксидів азоту з викидним газом.

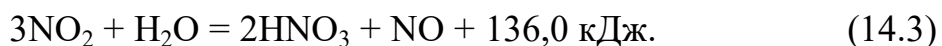
Перша стадія в загальному вигляді описується рівнянням:



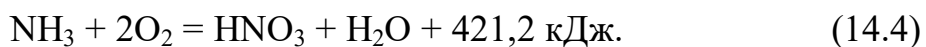
Друга стадія – окиснення оксиду азоту (II) у вищі оксиди:



Третя стадія – переробка двооксиду азоту на азотну кислоту:



Сумарна реакція, без урахування побічних реакцій, які перебігають з утворенням елементарного азоту, може бути описана рівнянням:

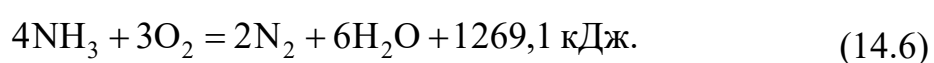
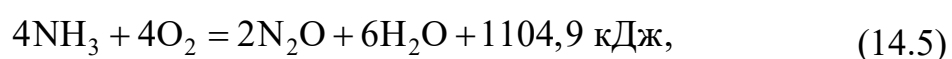


Аналізуючи рівняння (4), зауважимо, що при окисненні аміаку киснем повітря неможливо отримати 100% нітратну кислоту – водяна пара

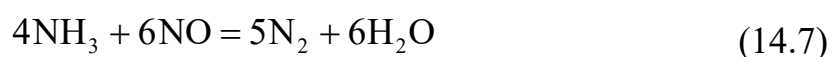
(продукт реакції) після конденсації розводить кислоту.

При окисненні аміаку, залежно від каталізатора та умов ведення процесу, можна одержати оксид азоту (II), елементарний азот, а іноді і оксид азоту (I).

При контактному окисненні аміаку реакція (14.1) є основною, а побічними є такі реакції:



При утворенні оксиду азоту (II) із аміаку він здатний окиснювати аміак за реакцією



Згідно з термодинамічними розрахунками зміни вільної енергії, всі реакції можуть перебігати практично до кінця, тобто є **необоротними**. Таким чином, при окисненні аміаку, як у процесі, який може перебігати в декількох напрямках, склад кінцевих продуктів буде визначатися переважно селективністю каталізатора.

З ряду термодинамічно можливих реакцій у першу чергу перебігає та, для якої потрібна найменша енергія активації. Окиснення аміаку повітрям без каталізатора веде до утворення тільки елементарного азоту; з участю каталізатора можна одержати крім азоту оксид азоту (II) чи (I) або ж обидва оксиди.

Реакція (14.6) може перебігати як на поверхні каталізатора, так і в об'ємі. Швидкість її перебігу менша ніж швидкість реакції (14.1) на платині при високій температурі; вона залежить від селективності каталізатора, що використовується, а не від його активності, як вказується в деяких літературних джерелах.

Для процесу каталітичного окиснення аміаку активність каталізатора

характеризує загальне перетворення аміаку на оксиди азоту та елементарний азот, а селективність – вихід корисного продукту – оксиду азоту (II).

Найбільшу селективність з числа каталізаторів, які відомі в теперішній час, має платиновий каталізатор з домішками родію і паладію. В оптимальних умовах вихід на ньому досягає 99 % при атмосферному тиску і 96-93 % – при веденні процесу під тиском та при  $T = 1200 \text{ K}$ .

Як показали дослідження, швидкість процесу окиснення аміаку під тиском визначається швидкістю його масо- і тепло переносу – процес перебігає у зовнішньо дифузійній області.

Закономірності перебігу процесу у зовнішньо дифузійній області і особливості розрахунку цього процесу розглянуто у лекції 11.

Враховуючи те, що реакція відбувається на зовнішній поверхні платинового каталізатору, приготування каталізатору передбачено у вигляді металевих сіток.

По мірі збільшення загального тиску вихід NO зменшується при інших однакових умовах. Однак підвищення температури компенсує падіння виходу NO зі збільшенням тиску за рахунок покриття каталізатора киснем і зменшення швидкості адсорбції оксиду азоту (II).

Всі етапи перетворення аміаку на оксид азоту (II), в тому числі і проміжні стадії, відбуваються на поверхні каталізатора. Отже, оксид азоту (II) може утворюватися тільки на поверхні каталізатора, тоді як азот утворюється і в об'ємі, без участі поверхні каталізатора.

Платина – дорогий каталізатор, але вона протягом тривалого часу зберігає високу активність, достатньо стійка, механічно міцна, легко регенерується, швидко розігрівається, витрата її на одиницю продукції є відносно незначною.

На сучасних заводах платину для каталізаторів використовують у вигляді сіток, діаметр дроту яких дорівнює 0,045 – 0,075 – 0,09 мм. Така

форма платиногого каталізатора дає можливість застосовувати більш простий тип контактних апаратів. При такому малому діаметрі ниток контактних сіток і відносно невеликій їх загальній масі створюється велика поверхня каталізатора. Поверхня сітки, вільна від дроту, складає приблизно 50-60 % її загальної поверхні. При діаметрі ниток 0,09 мм кількість отворів на 1 см<sup>2</sup> складає 1024. У контактних апаратах, які працюють під тиском 0,45 МПа, встановлюють 6 сіток, під тиском 0,716 МПа – 12-16 сіток.

У процесі експлуатації платинові сітки сильно розпушуються, їх гладкі та блискучі нитки робляться крихкими. З утворенням губчастої розпушеної поверхні платини товщина ниток збільшується, завдяки чому поверхня сіток стає дуже розвиненою і каталітична активність платини зростає. З часом розпушення поверхні платинових сіток веде до їх значного руйнування та до значних втрат платини.

При використанні каталізаторних сіток із сплаву платини з родієм (до 10 % Rh) вихід оксиду азоту (II) збільшується на 2,5-3 % порівняно з виходом NO на чистій платині; крім того, зменшуються втрати каталізатора. У теперішній час в основному використовується каталітичний сплав №1 (93 % Pt; 3 % Rh; 4 % Pd) та сплав № 5 (81 % Pt; 3,5 % Rh; 15 % Pd; 0,5 % Ru).

При використанні комбінованого двоступеневого каталізатора (зменшення витрат платини), що працює під тиском, кількість платинових сіток складає 1/3 їх звичайної кількості, а шар неплатиногого каталізатора розраховують виходячи з того, що одну платинову сітку заміняє шар залізохромового каталізатора товщиною 20-25 см. Але повторимо, що платиновий каталізатор залишається найкращим і не замінимим.

Залежність коефіцієнта корисної дії сітки (ККД) від її розміщення в комплекті наведено на рис. 1, причому ККД першої сітки, на якій переробляється максимальна кількість аміаку, приймається за 100 %, а

ККД наступних сіток виражені відносно першої. З рис. 14.1 видно, що приблизно половина сіток, розташованих в нижній частині комплекту, виконує свої функції на порядок, а то й на два гірше, ніж перша сітка. Таким чином замість останніх за ходом газу платиноїдних сіток доцільно використовувати другий ступінь оксидний каталізатор, який не містить дорогоцінних металів.

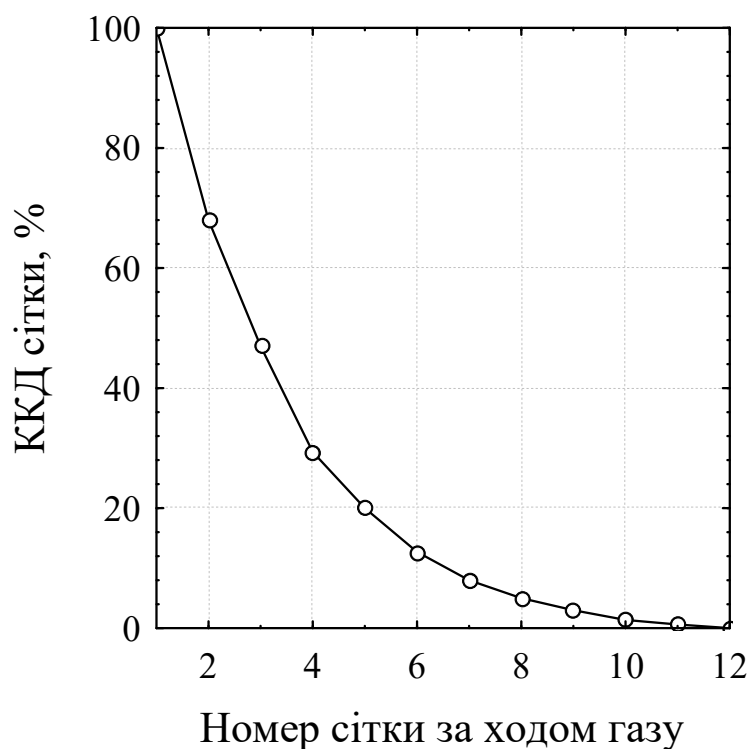


Рисунок 14.1 – Залежність ККД *Pt*-сітки від розташування в комплекті [4, 7].

Для зменшення вібрації та розшарування контактних сіток газовий потік у контактних апаратах спрямовують зверху вниз. Шар неплатинового каталізатора розміщують під платиновими сітками.

Оксидний каталізатор ІК-42-1 являє собою блоки квадратного перерізу 70\*70 мм, висотою 50 мм, пронизані одно-спрямованими каналами квадратного перерізу розміром 5\*5 мм з товщиною стінки 2,0 мм.

Заплановано введення в дію каталітичної системи типу “сандвіч”, що

складається з мінімальної кількості каталізаторних сіток, системи для уловлення платиноїдів (сітки або оксиди) та ІК-42-1.

Реакція окиснення аміаку на платині починається при 420 К; при подальшому підвищенні температури збільшується вихід NO і одночасно прискорюється реакція. В інтервалі температур 1150-1200 К та атмосферному тиску вихід NO досягає вже 96-98 %. При переході на режим підвищених температур схема виробництва азотної кислоти ускладнюється, але при цьому збільшується швидкість окиснення аміаку. Так, час контактування, що відповідає високому виходу оксиду азоту (II) при 1200 К, складає  $1,1 \cdot 10^{-4}$  с.

Необхідний температурний режим може бути забезпечений за рахунок теплоти реакції окиснення аміаку. Теоретичне підвищення температури газу на 1 % окисненого аміаку в суміші складає близько 70 К. Використовуючи аміачно-повітряну суміш, що містить 10 % об. аміаку, можна вести процес при 980 К *автотермічно* за рахунок виділення теплоти реакції (тиск процесу близький до атмосферного). Для досягнення більш високої температури слід попередньо підігрівати повітря чи аміачно-повітряну суміш, або підвищувати вміст аміаку в газовій суміші.

Наразі всі установки синтезу аміаку працюють під підвищеним тиском і температура процесу складає: тиск атмосферний – 700 °С; тиск 0,4 МПа – 800 °С; тиск 0,713 МПа – 900 °С.

Вміст NH<sub>3</sub> в аміачно-повітряній суміші обмежується концентрацією кисню в повітрі. Витрата кисню на проведення власне окиснення аміаку в оксид азоту (II) визначається реакцією (1). За цією реакцією на 1 моль аміаку потрібно 1,25 моля кисню, а максимальний вміст NH<sub>3</sub> в аміачно-повітряній суміші складає

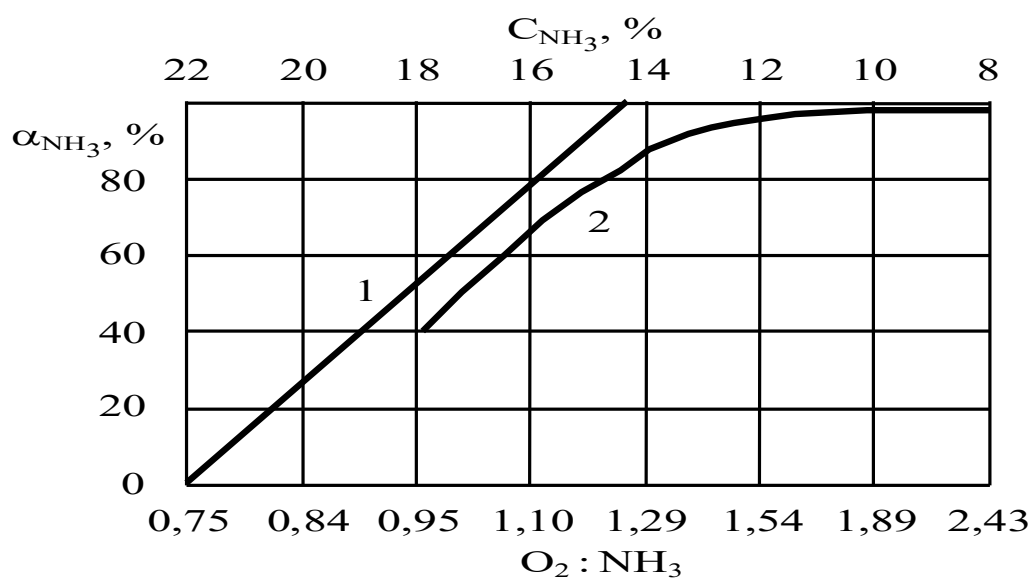
$$\frac{21}{1,25} : \left( 100 + \frac{21}{1,25} \right) \cdot 100 = 14,4 \% \text{ об.}$$

Однак при мольному співвідношенні O<sub>2</sub> : NH<sub>3</sub> = 1,25 ступінь

перетворення аміаку на оксид азоту (II) є незначним. Для збільшення виходу NO необхідний певний надлишок кисню, що, звичайно, потребує зменшення вмісту аміаку в аміачно-повітряній суміші (нижче 14,4 % об.).

Нагадаємо, що нижня межа вибуховості аміачно-повітряної суміші (АПС) дорівнює 14%. Отже, треба проводити конверсію аміаку при менших його концентраціях.

Як свідчить рис. 14.2, різке зниження ступеня контактування відбувається при співвідношенні  $O_2 : NH_3 < 1,7$ , тобто при вмісті аміаку 11,5 % об. і більше в аміачно-повітряній суміші. При співвідношенні  $O_2 : NH_3 > 2$  ступінь контактування  $NH_3$  трохи підвищується. Надлишок кисню в порівнянні із стехіометричною кількістю повинен складати не менше 30 % об.



1 – теоретична; 2 – практична

Рисунок 14.2 – Залежність ступеня окиснення аміаку у оксид азоту (II) від співвідношення  $O_2 : NH_3$  в аміачно-повітряній суміші [4, 7].

Сумарна реакція, яка визначає потреби в кисні для одержання азотної кислоти, зображена рівнянням (14.4) – мольне співвідношення  $O_2 : NH_3$  має дорівнювати теоретично 2:1. Якщо це співвідношення менше, то в

поглинальні колони до нітрозних газів додатково додають повітря – для прискорення процесу окиснення NO необхідно підтримувати певний надлишок кисню (до 2,5-3 % об. O<sub>2</sub> у відхідних газах).

За реакцією (14.4) мольне співвідношення O<sub>2</sub> : NH<sub>3</sub> = 2; вміст аміаку в аміачно-повітряній суміші складає:

$$\frac{21}{2} : \left( 100 + \frac{21}{2} \right) \cdot 100 = 9,5 \text{ \% об.}$$

Звідси виходить, що якщо вміст аміаку в аміачно-повітряній суміші перевищує 9,5 % об. (співвідношення O<sub>2</sub> : NH<sub>3</sub> менше 2), необхідно вводити у поглинальні колони додаткове повітря.

Аміачно-повітряні суміші, що використовуються на практиці, містять 9,5-11,5 % об. аміаку і не є вибухонебезпечними.

Крім активності каталізатора, співвідношення O<sub>2</sub> : NH<sub>3</sub> в суміші та температури контактування, ступінь перетворення аміаку на оксид азоту (II) залежить і від швидкості газового потоку або від оберненої до неї величини – тривалості перебування аміачно-повітряної суміші в зоні каталізатора.

Найбільш зручною одиницею виміру швидкості реакції є кількість аміаку, що окиснюється на одиниці поверхні сіток за одиницю часу. Найчастіше виходять з кількості аміаку (в кілограмах), що окиснюється на 1 м<sup>2</sup> геометричної поверхні сіток на добу (напруженість каталізатора – міра інтенсивності). Іноді цю кількість відносять до 1 г сіток.

Тривалість контактування, визначають за рівнянням:

$$\tau = \frac{V_{\text{віль}}}{w},$$

де  $\tau$  – тривалість контактування, с;

$V_{\text{віль}}$  – вільний об'єм каталізатора, м<sup>3</sup>;

$w$  – об'ємна витрата газу в умовах контактування, м<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>.

За даними В.І. Атрощенко, час контактування окиснення аміаку на

платино-родієвому каталізаторі можна приблизно виразити (в межах 90-98 % контактування) рівнянням:

$$\lg \tau = -0,107 \cdot \alpha + 7,02 \cdot 10^{-6} \cdot \alpha^3,$$

де  $\tau$  – тривалість контактування, с;

$\alpha$  – ступінь конверсії, %.

При температурі 1150-1170 К оптимальна тривалість контактування на такому каталізаторі складає  $0,8 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-4}$  с.

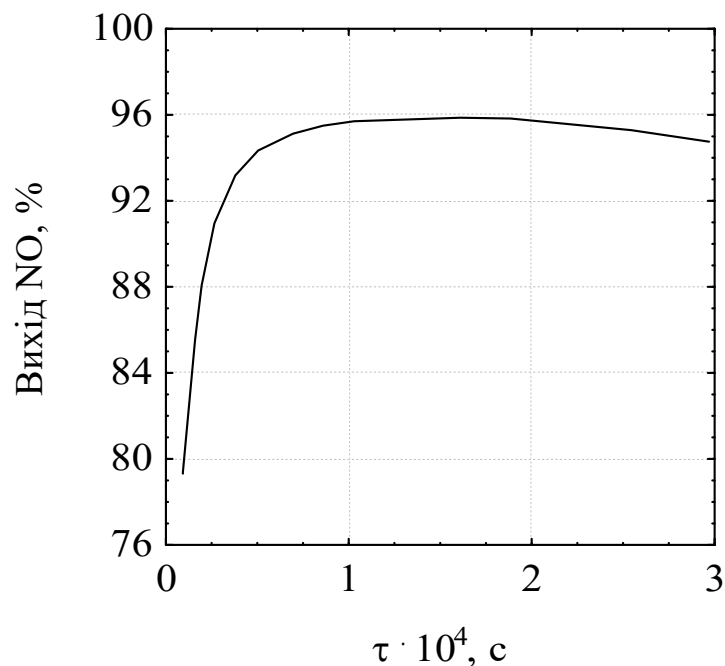
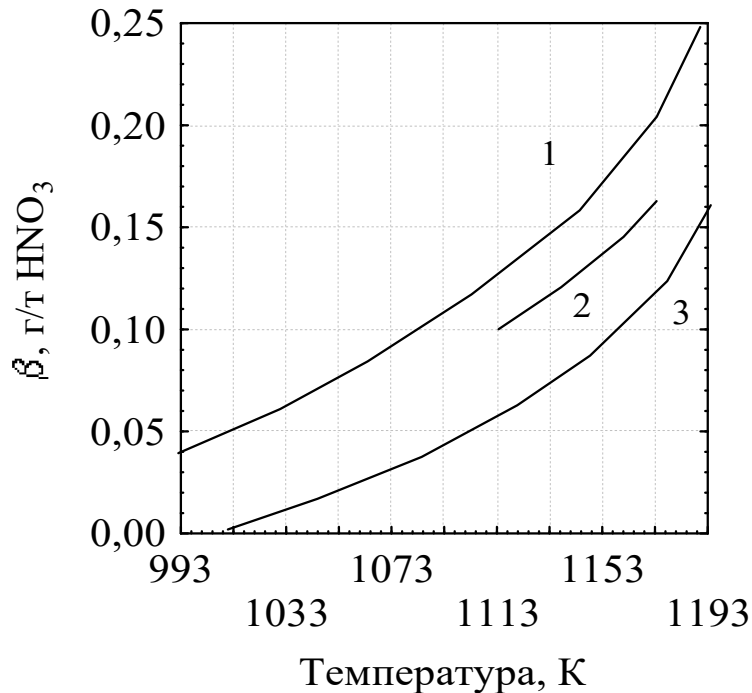


Рисунок 14.3 – Залежність виходу NO від тривалості контактування при  $T = 1123 \text{ К}$ ;  $P = 0,44 \text{ МПа}$ ;  $w = 4 \text{ м/с}$  [4, 7].

Реакція розкладення оксиду азоту (II) може перебігати відразу після появи NO в газі, але швидкість цієї реакції набагато менша від швидкостей реакцій (1), (5), (6). Тому її вплив спостерігається на ділянці кінетичної кривої після максимуму (рис. 14.3).

Вплив температури на втрати каталізатору надано на рисунку 14.4.

З підвищенням тиску зростає і температура, при якій досягається максимальний вихід NO.



1 – платинові сітки; 2 – платинородієві сітки (2 %Rh); 3 – платинородієві сітки (10 % Rh)

Рисунок 14.4 – Залежність втрат платини від температури [4, 7].

Підвищення температури позитивно відбивається на підвищенні швидкості окиснення аміаку, але, разом з тим, веде до зростання втрат платини. На рис. 14.4 наведено залежність середніх втрат платини контактних сіток (діаметр ниток 0,075 мм) від температури контактування. Особливо різко зростають втрати платини при температурі контактного процесу вище 1190 К. Втрати платини з часом характеризуються аналогічними кривими. До кінця пробігу каталізатора втрати сітки в 2-3 рази більші, ніж в початковий період. Великі втрати каталізатора при окисненні аміаку під підвищеним тиском пояснюються, головним чином, необхідністю вести при цьому процес при більш високих температурах, ніж при атмосферному тиску.

У сучасних системах одержання азотної кислоти під тиском загальні втрати платини складають 0,2-0,3 г/т HNO<sub>3</sub>. При використанні різних методів уловлювання платини безповоротні її втрати в системі, що працює

під тиском 0,716 МПа, можна довести до 0,16-0,1 г/т  $\text{HNO}_3$ .

Основні шляхи зменшення втрат платиного каталізатора: фільтрація нітрозного газу і конденсату азотної кислоти; зниження температури окиснення аміаку; усунення вібрації контактних сіток; спрямування газового потоку в контактному апараті зверху униз; розміщення сіток на колосниках; збільшення габаритів контактних апаратів; своєчасна заміна спрацьованих сіток та використання двоступеневого каталізатора.

Можливість зменшення втрат платинових сплавів полягає в уловлюванні частинок металу безпосередньо в контактному апараті, що виключає розсіювання платини за всією азотно-кислотою системою.

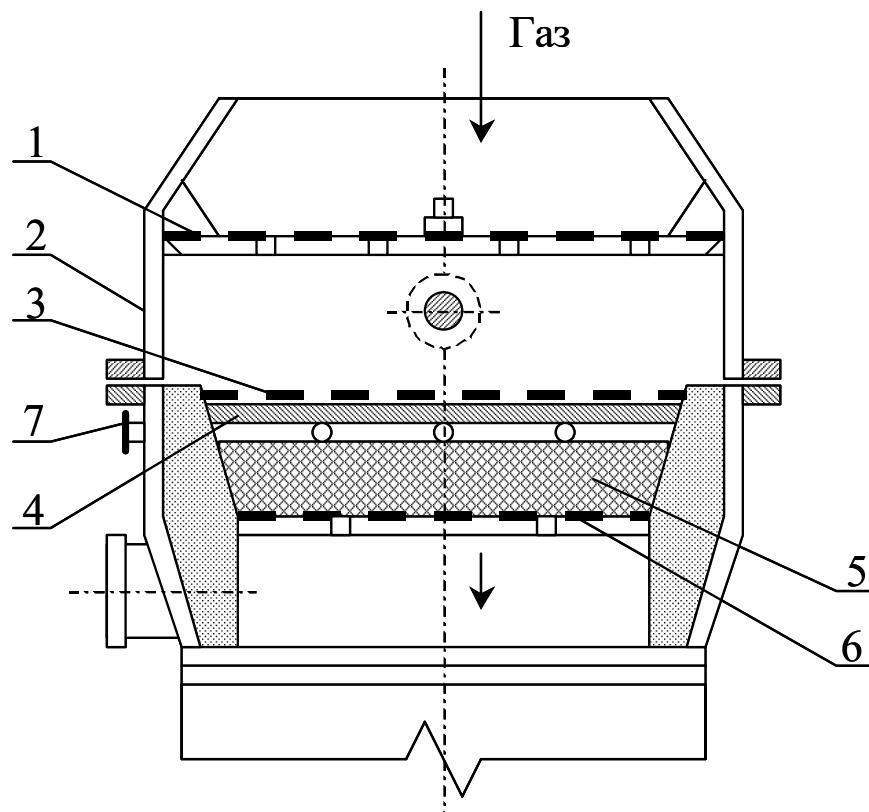
Кращими для уловлювання платиного пилу є маси, що містять **оксид кальцію** в суміші з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , здібні уловлювати близько 50 % втрат. Масу для уловлювання розміщують безпосередньо після платинових сіток. Товщина шару маси складає 50-100 мм. Вміст платини в поглинальній масі можна довести до 2-2,5 %мас. Особливістю цих мас є здатність уловлювати частинки платини розміром 0,10-0,15 мкм. Близько 30 % платини, що проскочила, уловлюються при фільтруванні конденсату, який утворюється під час охолодження нітрозного газу.

Використання підвищеного тиску у виробництві азотної кислоти методом контактного окиснення було зумовлене, головним чином, необхідністю збільшення швидкості окиснення оксиду азоту (II) і потужності азотнокислотних систем, а також їх компактності. Як показує практика, ступінь окиснення аміаку під тиском 0,4 МПа може бути таким самим, як і під атмосферним тиском.

При подальшому підвищенні тиску до 0,716 МПа та веденні процесу при однаковій температурі ступінь окиснення аміаку зменшується приблизно на 2 %. Слід відмітити, що при окисненні аміаку під тиском оптимальна температура контактування підвищується до 1150-1180 К.

Оскільки необхідно вести процес при високій температурі, окиснення аміаку під тиском супроводжується великими втратами каталізатора (платини), що є головним недоліком систем, що працюють під підвищеним тиском, незважаючи на те, що потужність контактного апарата підвищується практично пропорційно збільшенню тиску газу. При проведенні процесу окиснення аміаку під тиском разом з підвищенням температури необхідно урахувувати кількість платинородієвих сіток: до 5-6 при 0,4 МПа; до 12 при 0,716 МПа; до 16 при 0,8 МПа.

Схема розташування каталізатора в контактному апараті наведена на рис. 14.5. Діаметр контактного апарата в системах, що працюють під атмосферним тиском, складає 3,2 м, а в системах, що працюють під тиском 0,716 МПа, – 2,2 м.



- 1 – розподільні ґрати; 2 – корпус апарата; 3 – платиноїдна сітка;  
 4 – шар неплатинового каталізатора; 5 – насадка; 6 – опорні ґрати;  
 7 – кишень для термопар

Рисунок 14.5 – Схема розташування каталізатора в апараті [4, 7].

В схемах під єдиним тиском 0,716 МПа діаметр сітки  $D=1,7$  м, її площа  $2,27 \text{ м}^2$ . Маса  $1 \text{ м}^2$  сітки складає приблизно 0,85 кг. Отже маса сітки 1,9 кг. При установці 12 сіток їх маса складає 23 кг. Ціна 1 г платини по курсу НБУ 06.03.21 складає 1000 грн, а банки продають за 1600 грн.

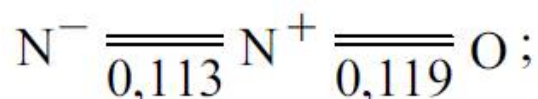
Продуктивність вказаної схеми складає 360 т/добу за моногідратом. При втратах каталізатору 0,15 г/т її вклад у собівартість складає мінімум  $0,15 \cdot 1000 = 150$  грн. На добу  $360 \cdot 0,15 \cdot 1000 = 54000$  грн. На рік  $54000 \cdot 330 = 17820000$  грн (330 – кількість діб роботи агрегату на рік). Ці розрахунки приблизні, бо не включають витрати на виготовлення сітки. Правда і платина виробником сіток покупається не в банку, а у постачальника.

Нагадуємо загальні відомості з неорганічної хімії.

### Оксиди азоту та їх властивості

Існує п'ять оксидів азоту (якщо враховувати, що  $\text{N}_2\text{O}_4$  являється димером).

І. *Геміоксид азоту*  $\text{N}_2\text{O}$ . Геміоксид азоту  $\text{N}_2\text{O}$  (оксид діазоту, «веселящий газ») має слабкий запах та солодкуватий смак. Молекула оксиду діазоту лінійна та має наступну структуру:

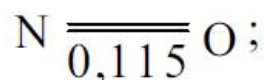


- вище  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  з помітною швидкістю розкладається на  $\text{N}_2$  та  $\text{O}_2$ ;
- з  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}$  утворює вибухонебезпечні суміші;
- розчиняється у воді (1 об'єм води при  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  розчиняє 1,3 об'єми  $\text{N}_2\text{O}$ );
- з водою не реагує.

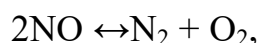
В виробничих умовах  $\text{N}_2\text{O}$  виявлений в відхідних газах після конденсації азотної кислоти при отримванні останньої з натрієвої селітри.

II. **Моноксид азоту NO.** Моноксид азоту NO парамагнітний та схильний до димеризації. Безбарвний важко зріджуваний газ. Молекула монооксида азоту лінійна:

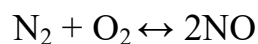
Довжина зв'язків на схемі тут і далі указана в нм.



- мало розчинний в воді (0,00988 г в 100 г води);
- розчиняється в спирті, сірчаній кислоті, CS<sub>2</sub>;
- починає розкладатися при 100 °С по реакції:



- зворотна реакція можлива при дуговому способі та нагріві до 2000 °С:



- швидко окиснюється по реакції:



При збільшенні температури швидкість реакції зменшується.

III. **Сесквіоксид азоту N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (діазоту триоксид).** Молекула плоска, структурна формула приведена на рис. 14.6:

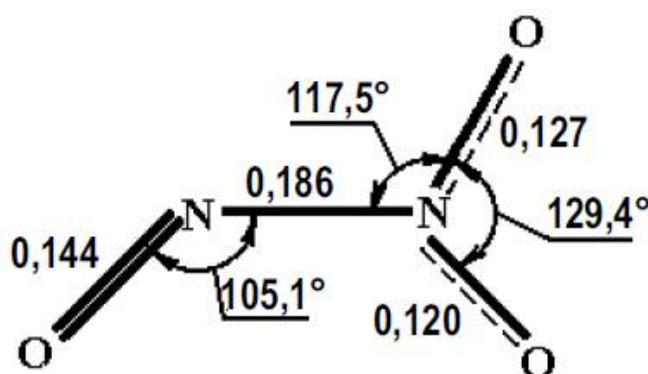


Рисунок 14.6 – Структурна формула молекули сесквіоксиду азоту.

- при звичайній температурі нестійка сполука дисоціює на NO<sub>2</sub> і NO:



- при мінус 101 °С твердне в голубі кристали;
- в реакції з водою дає азотисту кислоту (HNO<sub>2</sub>):



IV. *Діоксид азоту NO<sub>2</sub>*. Діоксид азоту NO<sub>2</sub> при звичайних умовах червоно - бурий газ з задушливим запахом, молекула має наступний вид (рис. 14.7):

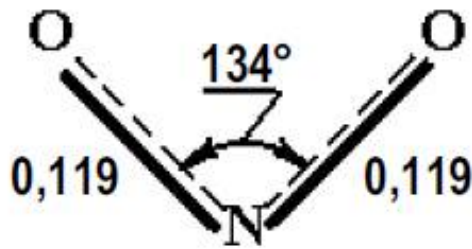
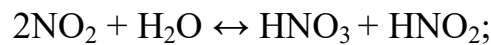


Рисунок 14.7 – Структурна формула молекули діоксиду азоту.

- взаємодіє з водою з утворенням еквімолярної суміші азотної і азотистої кислот:



- добре розчинний в концентрованій азотній кислоті, але погано в розбавленій азотній кислоті;
- має характерну особливість – схильність до полімеризації (утворення тетроксиду діазоту) по реакції:



Рівновага реакції зміщується вправо при зниженні температури. Молекула N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> плоска та має вид (рис. 14.8):

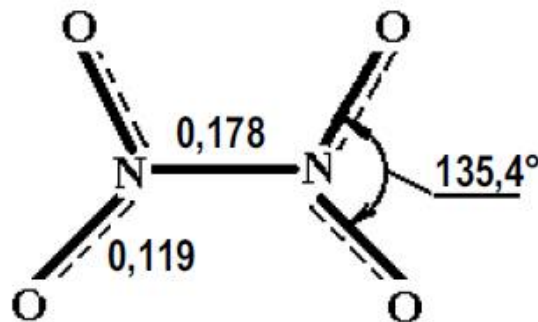


Рисунок 14.8 – Структурна формула молекули N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

V. *Оксид азоту V (пентоксид діазоту)*. Оксид азоту V при звичайній температурі - тверда речовина. Молекула плоска (рис. 14.9):

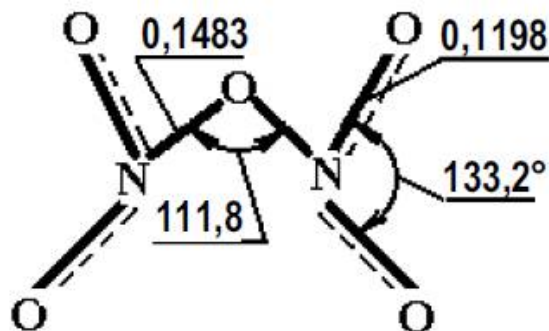


Рисунок 14.9 – Структурна формула молекули N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

- нестійка сполука, при нагріванні або під дією світла розкладається по реакції:



- сильний окисник та при нагріванні може вибухати;
- з водою бурхливо реагує та утворює азотну кислоту.

Фізичні властивості оксидів азоту приведені в табл. 14.1.

Таблиця 14.1 – Фізичні властивості оксидів азоту

Показник	N <sub>2</sub> O	NO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Молярна маса	44,02	30,01	46,01	92,02	76,02	108,02
Ткип, °С	-88,5	-151,6	-	20,6	-40	33*
Тпл, °С	-91,0	-163,7	-	-11,2	-101	41
Густина газу, г/дм <sup>3</sup>	1,9778	1,3402	1,491 (0 °С)	-	-	-
Густина рідини або твердої речовини, г/дм <sup>3</sup>	1,226 (-88,5 С)	1,332 (-163 °С)	-	1,536 (-20 °С)	-	2,05 (-15 С)
ГДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	5,0	5,0	9,0	5,0	5,0	5,0

Примітка: \* температура сублімації.

## Фізичні властивості нітратної (азотної) кислоти

Азотна кислота – сильна одноосновна кислота. Молекула азотної кислоти має плоску структуру (рис. 14.10).

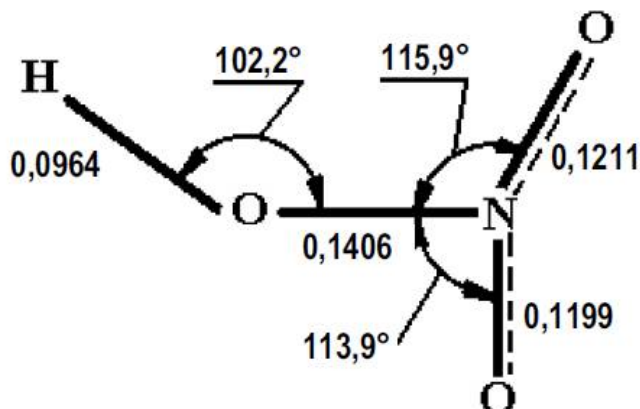


Рисунок 14.10 – Структурна формула молекули азотної кислоти.

Азотна кислота існує в трьох агрегатних станах. За нормальних умов це безбарвна, легко рухлива рідина з їдким, задушливим запахом. Тверда азотна кислота утворює дві кристалічні модифікації – з моноклінною і ромбічною решітками. В табл. 14.2 приведені фізичні властивості азотної кислоти.

Таблиця 14.2 – Фізичні властивості азотної кислоти

$\rho_p$ , кг/м <sup>3</sup>	$\rho_{тв}$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{кип}$ , °C	$T_{пл}$ , °C	M
1549,2	1895	82,6	41,6	63,016

Азотна кислота змішується з водою у всіх співвідношеннях.

В водних розчинах практично повністю дисоціює на іони  $H^+$  та  $NO_3^-$ .

Утворює два кристалогідрати:

- моногідрат: 77,8% мас. $HNO_3$  з  $T_{пл} = -37,62$  °C;
- тригідрат: 53,8% мас. $HNO_3$  з  $T_{пл} = -17,47$  °C;

З водою утворює азеотропну суміш при 68,4% мас.  $HNO_3$  з  $T_{кип} = 120,7$  °C. При нагріванні азотна кислота частково розкладається:



Утворений  $\text{NO}_2$  забарвлює кислоту в бурий колір та надає їй специфічний запах.

### **Хімічні властивості азотної кислоти**

Азотна кислота та її розчини являються електролітами. Азотна кислота – сильний окисник. Під її дією метали (за виключенням Pt, Rh, Ir, Nb, Zr, Ta, Au) перетворюються в нітрати або оксиди, сірка окиснюється в сірчану кислоту, фосфор в  $\text{P}_2\text{O}_5$ , органічні сполуки окиснюються і нітруються (на цьому засноване отримання вибухових речовин).

При співвідношенні концентрованої азотної кислоти і концентрованої соляної кислоти 1:3 (об'ємне співвідношення відповідно) отримується царська водка, яка розчиняє золото, платину і т.д. Це засновано на утворенні хлористого нітрозила і виділенню вільного хлору – дуже сильного окисника:



При змішуванні 100%-ої азотної кислоти і 96%-ої сірчаної кислоти в об'ємному співвідношенні 9 до 1 або 91%мас.  $\text{HNO}_3$  і 7,4%мас.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  утворюється меланж.

Стійкість конструкційних матеріалів в азотній кислоті і її розчинах обумовлюється утворенням міцних захисних плівок у вигляді оксидів.

В розведеній азотній кислоті є стійкими хромнікелеві сталі, титан.

В концентрованій азотній кислоті – чистий алюміній, високовуглецевий чугун, хромнікелеві сталі. В концентрованій азотній кислоті, що містить розчинені оксиди азоту, у титану з'являються пірофорні властивості.

Рослинні та тваринні тканини під дією азотної кислоти руйнуються, а папір, солома, тирса, ганчірки під дією концентрованої азотної кислоти самозапалюються.

## Лекція 15. Закономірності взаємних перетворень оксидів азоту та їх переробки в кислоти

*Технологія окиснення оксиду азоту (II). Термодинаміка, кінетика. Особливість кінетики окиснення оксиду азоту (II) з точки зору впливу температури. Взаємні перетворення оксидів азоту. Дімеризація двооксиду азоту. Переробка оксидів азоту на неконцентровану азотну кислоту.*

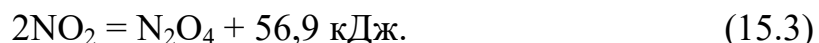
Окиснення оксиду азоту (II) до оксиду азоту (IV)

Нітрозні газы, одержані шляхом контактного окиснення аміаку, містять в основному оксид азоту (II), з якого при подальшому окисненні утворюються вищі оксиди азоту.

За стійкістю у ряду термодинамічної стійкості оксиди азоту розташовані в такій послідовності:

- при 273 К :  $N_2O_4 > N_2O > N_2O_5 > NO_2 > N_2O_3 > NO$ ;
- при 1170 К :  $NO > N_2O > NO_2 > N_2O_3 > N_2O_4 > N_2O_5$ .

Послідовне утворення вищих оксидів азоту з NO відбувається за реакціями:



Зі зниженням температури рівновага цих реакцій зміщується праворуч. При низьких температурах і часі, достатньому для встановлення рівноваги, а також при надлишку кисню можна очікувати перетворення всіх оксидів на  $N_2O_4$ . При атмосферному тиску при нестачі кисню або несталій рівновазі в нітрозних газах можуть одночасно міститися перераховані вище оксиди азоту, а саме NO,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$ .

Азотний ангідрид  $N_2O_5$  не утворюється при окисненні  $N_2O_4$  киснем навіть під підвищеним тиском. Тільки при окисненні газоподібного  $N_2O_4$  озоном



разом з  $N_2O_5$  утворюється  $N_2O_6$  – сполука пероксидного типу.

Нижчий оксид азоту (I)  $N_2O$  киснем повітря далі не окиснюється.

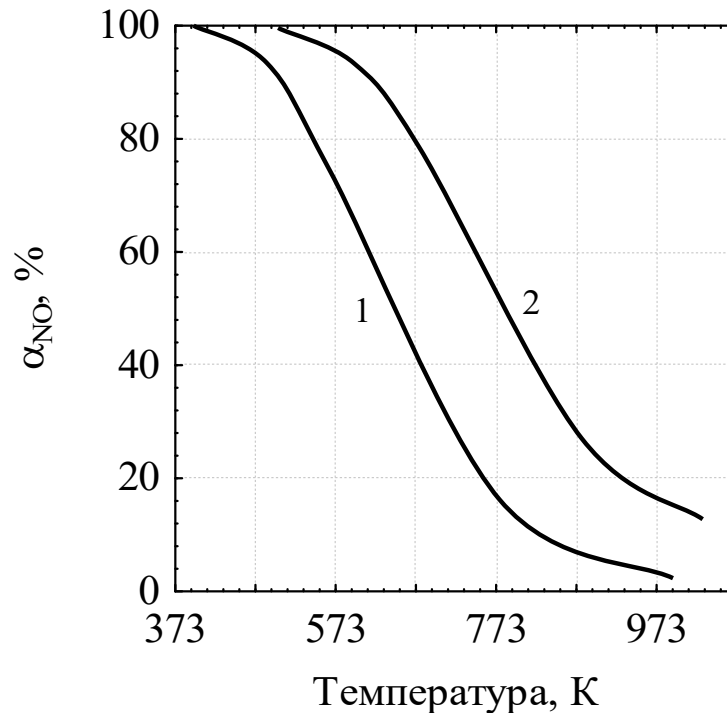


Рисунок 15.1 – Залежність рівноважного ступеня окиснення оксиду азоту (II)  $\alpha_{NO}$  від температури та тиску при початковій концентрації 9,92 % об.  $NO$  і 5,68 % об.  $O_2$ ;  $P$ , МПа: 1 – 0,1; 2 – 0,8 [4, 7].

Залежність рівноважного ступеня окиснення  $NO$  від температури наведена на рисунку 15.1. З діаграми випливає, що зі зниженням температури і підвищенням тиску газу рівновага зміщується праворуч. При температурах нижче 473 К і тиску 0,1 МПа реакція окиснення  $NO$  може перебігати майже на 100 %, так що в цих умовах її можна розглядати як необоротну, що перебігає в напрямку утворення  $NO_2$ ; при температурах більше 970 К відбувається майже повна дисоціація  $NO_2$  на  $NO$  та кисень. Отже, у конверторі аміаку, в якому температура до 1173 К (900 °С) окиснення  $NO$  не відбувається. Але, починаючи з котла-утилізатору (температура на виході порядку 400 °С), і у всіх наступних апаратах та **трубопроводах** перебігає реакція окиснення. Ступінь окиснення на кожній ділянці руху газу визначається часом перебування і температурою, яка

збільшується в результаті екзотермічної реакції і зменшується при організованому охолодженні газу.

Гомогенна некаталітична реакція окиснення NO до NO<sub>2</sub> є, мабуть, єдиною промисловою реакцією, що перебігає у кінетичній області. У виробництві азотної кислоти це найповільніша стадія. Спроби збільшення швидкості шляхом підбору каталізатору не були занадто успішними. Тобто каталізатори існують, але не настільки активні, щоб їх застосовувати. Рівняння швидкості прямої реакції у диференціальній формі окиснення оксиду азоту (II) киснем за законом діючих мас має вигляд:

$$\frac{dp_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_1 \cdot p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}, \quad (15.5)$$

де  $p_{\text{NO}_2}$ ,  $p_{\text{NO}}$ ,  $p_{\text{O}_2}$  – парціальний тиск NO<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub> в даний момент часу;  $k_1$  – константа швидкості прямої реакції;  $\tau$  – тривалість окиснення, с.

Це рівняння третього порядку. Враховуючи, що це реакція гомогенна, можна говорити про тримолекулярну реакція, хоча вірогідність одночасного зіткнення трьох молекул невелика.

Особливістю реакції окиснення NO є збільшення її швидкості зі зниженням температури. Деякі дослідники велику роль в реакції окиснення NO відводять утворенню проміжної сполуки NO<sub>3</sub>:

1.  $\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}_3 + \text{Qp}$
2.  $\text{NO} + \text{NO}_3 \leftrightarrow 2\text{NO}_2 + \text{Qp}$

Перша оборотна реакція перебігає швидко, а друга визначає швидкість процесу у цілому. Для неї вираз швидкості:

$$dP_{\text{NO}_2}/d\tau = k \cdot P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{NO}_3}. \quad (15.6)$$

З підвищенням температури концентрація NO<sub>3</sub> (парціальний тиск) за першою реакцією зменшується внаслідок зсуву рівноваги вліво. Отже, швидкість реакції 2 за рівнянням (15.8) при цьому зменшується. Рівняння (15.6) другого порядку і відповідає бінарному зіткненню молекул, що цілком ймовірно.

Введемо позначення:  $2a$  – початкова концентрація NO, частка;  $b$  – початкова концентрація кисню, частка;  $P$  – загальний тиск, атм;  $\alpha$  – ступінь окиснення NO в момент часу  $\tau$ , частка.

Підставивши ці позначення до виразів для парціальних тисків, одержимо

$$p_{\text{NO}} = 2 \cdot a \cdot (1 - \alpha) \cdot P; \quad p_{\text{O}_2} = (b - a \cdot \alpha) \cdot P; \quad p_{\text{NO}_2} = 2 \cdot a \cdot \alpha \cdot P.$$

Після підставлення цих виразів до рівняння швидкості реакції (за умови  $2 \cdot k_1 = k_p$ ) маємо:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 2 \cdot k_1 \cdot P^2 \cdot a^2 \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot (b - a \cdot \alpha) = k_p \cdot P^2 \cdot a^2 \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot (b - a \cdot \alpha). \quad (15.7)$$

Після інтегрування отримаємо рівняння:

$$K \cdot \tau \cdot P^2 = \frac{1}{(b - a)^2} \cdot \left[ \frac{(b - a) \cdot \alpha}{(1 - \alpha) \cdot a} + \ln \left( \frac{1 - \alpha}{1 - \alpha \cdot \frac{a}{b}} \right) \right]. \quad (15.8)$$

де  $K$  – константа швидкості реакції,  $\text{атм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $a$  – **половина** початкової концентрації NO, частка;  $b$  – початкова концентрація кисню, частка (визначаються через концентрації NO і O<sub>2</sub>, %об.).

$$K = 4,2 \cdot \frac{705 - T + 273}{36 + T - 273}; \quad a = \frac{C_{\text{NO}}^0}{2 \cdot 100}; \quad b = \frac{C_{\text{O}_2}^0}{100}.$$

З рівняння (8) визначають час перебування за відомим значенням ступеня окиснення. Розрахунок ступеня окиснення NO при відомому часі перебування легко реалізується в середовищі Excel за допомогою надбудов «Подбор параметра» або «Поиск решения» за рівнянням:

$$K_c - (b - a)^{-2} \cdot \left( \frac{(b - a) \cdot \alpha}{(1 - \alpha) \cdot a} + \ln \left( \frac{1 - \alpha}{1 - \frac{a \cdot \alpha}{b}} \right) \right) = 0$$

$$\text{Де } K_c = K \cdot \tau \cdot P^2.$$

Якщо тиск надано в МПа, необхідно перерахувати в атм –  $10 \cdot P$ .

Для прискорення цієї повільної реакції необхідно знижувати температуру, збільшувати тиск, створювати більш високі концентрації оксиду азоту (II) та кисню в газі.

### Взаємні перетворення оксидів азоту

При окисненні оксиду азоту (II) нітрозний газ поступово забарвлюється червоно-бурым кольором, характерним для оксиду азоту (IV). По мірі утворення NO<sub>2</sub> це забарвлення підсилюється, а при охолодженні газу зменшується, що зумовлено димеризацією NO<sub>2</sub>, яка відбувається при зниженні температури газу  $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4 + 56,9 \text{ кДж}$ .

Охолоджений до 294,5 К при атмосферному тиску N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> конденсується у рідину червоно-бурого кольору; при 283 К ця рідина жовтіє, при 262,2 К утворюються безкольорові кристали.

Залежно від концентрації NO<sub>2</sub>, тиску та температури газу, співвідношення концентрацій NO<sub>2</sub> та N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в газі змінюється. Визначені М. Боденштейном константи рівноваги реакції димеризації (15.3) описуються рівнянням

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = -\frac{2692}{T} + 1,75 \cdot \lg T + 0,00484 \cdot T - 7,144 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 3,062. \quad (15.9)$$

Значення ступеня димеризації  $x$  **чистого** оксиду азоту (IV) при атмосферному тиску наведено в наступній таблиці:

$T, \text{ К}$	253	263	273	283	303	343	373	423	563
$x, \%$	92	91	89	87	77,84	38,01	12,52	1,35	0,04

Ступінь димеризації NO<sub>2</sub> в 1 моль нітрозного газу малої концентрації (за параметрами виробництва неконцентрованої нітратної кислоти) можна визначити у такий спосіб.

Введемо позначення:  $2 \cdot a$  – початкова кількість  $\text{NO}_2$ , моль;  $\alpha$  – ступінь димеризації, частки одиниці;  $P$  – загальний тиск нітрозного газу, МПа.

Визначимо кількості  $\text{NO}_2$  та  $\text{N}_2\text{O}_4$  в момент рівноваги:

$$\begin{aligned} \text{кількість } \text{NO}_2 & 2 \cdot a \cdot (1 - \alpha); \\ \text{кількість } \text{N}_2\text{O}_4 & a \cdot \alpha; \\ \text{загальна кількість газу} & 1 - a \cdot \alpha. \end{aligned}$$

Парціальні тиски  $\text{NO}_2$  та  $\text{N}_2\text{O}_4$  становлять відповідно

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2 \cdot a \cdot (1 - \alpha)}{1 - a \cdot \alpha} \cdot P, \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{a \cdot \alpha}{1 - a \cdot \alpha} \cdot P,$$

звідси

$$K_p = \frac{4 \cdot a \cdot (1 - \alpha)^2}{1 - a \cdot \alpha} \cdot P. \quad (15.10)$$

Розрахунок ступеня димеризації  $\text{NO}_2$  –  $\alpha$  при відомій температурі (через  $K_p$  – рівняння (15.9)) за рівнянням (15.10) легко реалізується в середовищі Excel за допомогою надбудов «Подбор параметра» або «Поиск решения».

В рівнянні швидкості реакції димеризації  $\text{NO}_2$  у  $\text{N}_2\text{O}_4$ :

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_4}}{d\tau} = k \cdot p_{\text{NO}_2}^2$$

константа швидкості  $k$  має великі значення. Рівновага реакції настає за частки секунди.

В суміші  $\text{NO}$  та  $\text{NO}_2$  разом з  $\text{N}_2\text{O}_4$  утворюється і  $\text{N}_2\text{O}_3$  за реакцією



рівновага якої зміщується праворуч зі зниженням температури та підвищенням тиску.

Оксид азоту (III)  $\text{N}_2\text{O}_3$  при 278,5 К конденсується у рідину голубого кольору і швидко розкладається. Стійкий стан оксиду азоту (III)

спостерігається при 246 К у вигляді рідини темно-синього кольору. Температура кристалізації  $N_2O_3$  дорівнює 170 К.

Вміст оксиду азоту (III) в рівноважному стані з оксидами азоту (II) та (IV) є дуже малим, враховуючи відносно невеликі концентрації цих компонентів, і в розрахунках окиснення NO і кислотоутворення не враховується.

Швидкість реакції взаємодії оксидів азоту (II) та (IV) розраховується за рівнянням

$$\frac{dp_{N_2O_3}}{d\tau} = k \cdot p_{NO} \cdot p_{NO_2}.$$

Рівновага цієї реакції досягається за частки секунди.

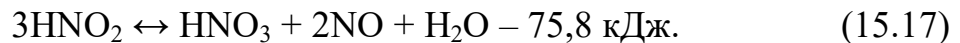
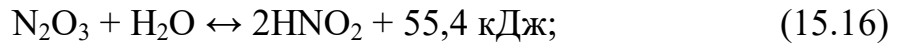
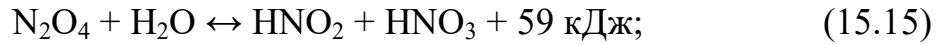
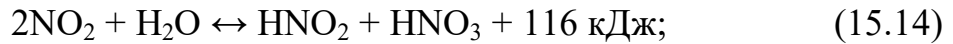
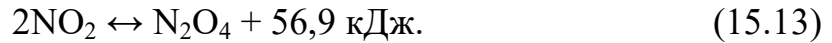
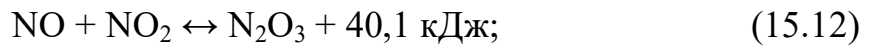
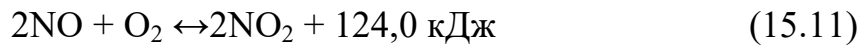
Під час окиснення NO разом з утворенням  $NO_2$  та  $N_2O_4$  в газі підвищується вміст оксиду азоту (III). Максимальна кількість його утворюється при окисненні 50 % NO. При подальшому його окисненні вміст  $N_2O_3$  зменшується, наближаючись до нуля. При тривалому окисненні та низьких температурах можна перетворити всі оксиди азоту на  $N_2O_4$ .

*Отруєння оксидами азоту не вимагає проведення штучного дихання. Навпаки, необхідно тримати робітника у спокійному нерухомому стані на свіжому повітрі – оксиди азоту викликають набряк легенів і інтенсивне штучне дихання призводить до їх розриву.*

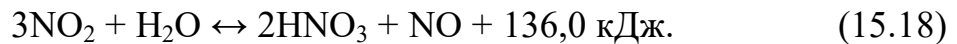
*Зауваження. Залежності констант швидкості і констант рівноваги всіх вище наведених реакцій від температури було давно отримано для розмірності тиску в атм. Отже, тиск у рівняння треба підставляти у атм, при цьому тиск в атм  $P_{атм} = 10 \cdot P_{МПа}$ .*

Переробка оксидів азоту на неконцентровану азотну кислоту

Процес одержання азотної кислоти в абсорбційній колоні можна описати реакціями:



Сумарною реакцією, яка визначає рівноважну концентрацію отриманої кислоти і, отже, швидкість поглинання оксидів азоту, є реакція:



У даному процесі азотиста кислота є проміжною сполукою. Вона є нестійкою та розкладається.

Увесь процес кислотоутворення можна поділити на дві основні стадії:  
– окиснення NO, яке в свою чергу, відбувається як у газовій та рідкій фазах, так і на поверхні контакту фаз, при цьому у процесі бере участь NO, який приходить з нітрозним газом у відділення абсорбції та NO, який утворився при розкладенні азотистої кислоти;  
– взаємодія оксидів азоту різних форм з азотною кислотою та водою як в газовій, так і в рідкій фазах.

Згідно з вище наведеною реакцією (15.18) тільки 2/3 NO<sub>2</sub>, що поглинувся, перетворюються на кислоту, а оксид азоту (II), що при цьому утворився, повинен бути знову окиснений киснем та повернений у процес. Таким чином, у реальних умовах процес кислотоутворення складається з безперервних процесів поглинання та окиснення, число яких визначається рядом технологічних параметрів. Результатами неодноразових досліджень встановлено, що процес переробки NO<sub>x</sub> в цілому визначається швидкістю реакції його окиснення.

При утворенні азотної кислоти за реакцією (15.18) оксиду азоту (IV) повинно перероблятися в 1,5 рази більше, ніж його вводять в цикл:

$$1 + \frac{1}{3} + \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \left(\frac{1}{3}\right)^4 + \dots = 1,5 \text{ моль.}$$

Переробку оксидів, що одержані окисненням NO, на неконцентровану азотну кислоту в промисловості здійснюють шляхом абсорбції оксидів з газової фази водою або водними розчинами азотної кислоти. Для цього нітрозні гази охолоджують та направляють до абсорбційних колон, де відбувається окиснення NO і поглинання оксидів азоту, що утворилися. Всі вони, за винятком оксиду азоту (II) – NO, реагують з водою.

При взаємодії NO<sub>2</sub> і N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> з водою утворюються еквівалентні кількості азотної та азотистої кислот. Практично не має значення, що реагує з водою – NO<sub>2</sub> чи N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, оскільки швидкість їх взаємного перетворення є дуже великою, а кількість азотистої та азотної кислот, що утворюються з NO<sub>2</sub> та N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> є однаковою. Більшість дослідників, при визначенні тих чи інших параметрів процесу окиснення оксиду азоту (II), перераховують N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на NO<sub>2</sub>. Такий умовний перерахунок допускається, тому що при заданій температурі співвідношення кількостей NO<sub>2</sub> та N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> є визначеним.

Процес окиснення NO до NO<sub>2</sub> проходить у всіх апаратах та трубопроводах виробництва кислоти і швидкість його збільшується із зростанням тиску і зменшенням температури. Ступінь окисненості нітрозного газу (дорівнює співвідношенню  $\frac{NO_2}{\sum NO_x}$ ) є дуже важливим показником для досягнення максимально можливої концентрації кислоти в абсорбційній колоні, а також для інтенсивного протікання процесу по її висоті. Звертаємо увагу на необхідність відрізняти ступінь окисненості (характеристика складу газової суміші) від ступеня окиснення  $\alpha$  (характеристика повноти перетворення NO).

Процес абсорбції оксидів азоту водою пов'язаний з розчиненням  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  та з утворенням азотної і азотистої кислот. У газовій фазі в результаті взаємодії водяної пари з оксидами азоту утворюються також незначні кількості азотної і азотистої кислот. За звичайних умов рівноважний вміст  $\text{HNO}_2$  в неконцентрованій кислоті є дуже малим. У розрахунках нехтують перебігом реакцій (15.12) і (15.16), тобто вмістом  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Константу рівноваги реакції (8)

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{HNO}_3}^2}{p_{\text{NO}_2}^3 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (15.19)$$

доцільно розглядати як добуток двох частинних констант –  $K_p = K_1 \cdot K_2$ ,

де

$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3} ; K_2 = \frac{p_{\text{HNO}_3}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (15.20)$$

Константа рівноваги  $K_p$  залежить тільки від температури, а частинні константи  $K_1$  та  $K_2$  залежать і від вмісту кислоти в розчині. Для практичних цілей розрахунок рівноваги реакції зручніше проводити за частинним рівнянням (15.20).

Викладачами кафедри запропоновано наступний алгоритм розрахунку процесу кислотоутворення неконцентрованої нітратної кислоти. Процес кислотоутворення в абсорбційній колоні можна спрощено описати реакціями (тут і далі нумерація формул в рамках алгоритму розрахунку):



При взаємодії  $\text{NO}_2$  і  $\text{N}_2\text{O}_4$  утворюються еквівалентні кількості азотної та азотистої кислот. Практично не має значення, що реагує з водою –  $\text{NO}_2$  чи  $\text{N}_2\text{O}_4$ , оскільки швидкість їх взаємного перетворення є дуже великою, а кількість азотної кислот, що утворюються з  $\text{NO}_2$  та  $\text{N}_2\text{O}_4$  є однаковою.

Константу рівноваги реакції (15.21)

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{HNO}_3}^2}{p_{\text{NO}_2}^3 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (15.23)$$

доцільно розглядати як добуток двох частинних констант:

$$K_p = K_1 \cdot K_2, \text{ де}$$

$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3}; \quad (15.24)$$

$$K_2 = \frac{p_{\text{HNO}_3}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad (15.25)$$

Константа рівноваги  $K_p$  залежить тільки від температури, а частинні константи  $K_1$  та  $K_2$  залежать і від концентрації кислоти в розчині.

Для розчину  $\text{HNO}_3$  з масовою концентрацією 30–80 % рівняння для розрахунку  $K_1$  має вигляд:

$$\lg K_1 = 10,27 - 7,464 \cdot 10^{-2} \cdot T - 0,128 \cdot C_{\text{HNO}_3} + 4,68 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot C_{\text{HNO}_3} \quad (15.26)$$

де  $T$  – температура, К;

$C_{\text{HNO}_3}$  – концентрація азотної кислоти у розчині, % .

Значення константи полімеризації (дімеризації) реакції (15.22)

$$K = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

залежить лише від температури і розраховується за рівнянням:

$$\lg K = \frac{-2866}{T} + \lg T + 6,251, \quad (15.27)$$

де  $T$  – температура, °С.

Визначаємо через  $a$ ,  $b$ ,  $c$  частки компонентів початкової газової суміші, через  $X$  – кількість оксиду азоту (II), утвореного за реакцією (15.21), через  $Y$  – кількість  $\text{N}_2\text{O}_4$ , утвореного за реакцією (15.22) та через  $A$ ,  $B$ ,  $C$  молярні (об'ємні) частки компонентів газової суміші на момент досягнення рівноваги.

Компонент	До поглинання	На момент рівноваги
NO	$a$	$A = a + X$
NO <sub>2</sub>	$b$	$B = b - 3X - 2Y$
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$c$	$C = c + Y$

Складемо систему рівнянь на основі виразів для  $K_1$  та  $K$ :

$$\begin{cases} K_1 = \frac{a + X}{(b - 3X - 2Y)^3 P^2} \\ K = \frac{(b - 3X - 2Y)^2 P}{c + Y} \end{cases}, \quad (15.28)$$

де  $P$  – загальний тиск в системі, атм.

Пошук значень  $X$  і  $Y$  реалізовано в пакеті МATHCAD, що дозволяє визначити  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Рівноважний ступінь переробки нітрозних газів:

$$Z^* = \frac{p_n - p^*}{p_n}, \quad (15.29)$$

де початковий парціальний тиск оксидів  $p_n = (a + b + 2c) \cdot P$ ;

рівноважний парціальний тиск над розчином азотної кислоти:

$$p^* = (A + B + 2C) \cdot P.$$

Кількість оксидів азоту, що перетворились на азотну кислоту, складе:

$$f = \eta \cdot Z^* \cdot Q, \quad (15.30)$$

де  $Q$  – загальна кількість оксидів азоту, що містяться в газі, кмоль.

Коефіцієнт  $\eta$  (кінетичний фактор) у рівнянні (15.30) характеризує ступінь досягнення рівноваги на тарілці або ККД сітчастих тарілок. Тобто фактичний ступінь перетворення  $Z = \eta \cdot Z^*$ .

Розрахунок (довідкові дані, одне з багатьох запропонованих рівнянь) кінетичного фактору  $\eta$ :

$$\eta = M + N \cdot C_{HNO_3} + 0,0041 \cdot P^{1,85} + 0,067 \cdot H - 0,002 \cdot T - 0,43 \cdot w, \quad (15.31)$$

де  $\eta$  – ККД тарілки, частка;

$M$  – стала, що залежить від геометричних параметрів тарілки;

$N$  – коефіцієнт, який залежить від тиску і швидкості газу;

$C_{\text{HNO}_3}$  – концентрація  $\text{HNO}_3$ , % мас.;

$P$  – тиск газу, атм;

$H$  – висота переливу рідини на тарілці, м;

$T$  – температура кислоти, °С;

$w$  – лінійна швидкість газу в повному перерізі колони, м/с.

Додаткові коефіцієнти:

$$N = 0,0071 + 0,0002 \cdot P - 0,015 \cdot w.$$

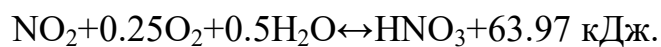
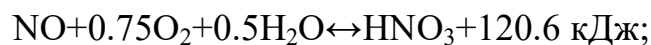
$$M = 10^{-0,35-s-0,357 \cdot \frac{\ln(D \cdot 1000)}{\ln(10)}}.$$

де  $D$  – діаметр отворів на тарілках, м, наприклад  $D = 0,002$ ;

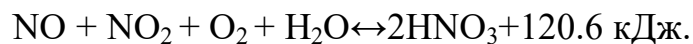
$s$  – площа вільного перетину сітчастих тарілок, %, наприклад  $s = 4$ .

Потарілковий розрахунок абсорбційної колони полягає в розрахунку параметрів процесу окиснення під тарілкою та параметрів процесу кислотоутворення на тарілці.

Для матеріальних розрахунків переробки нітрозного газу (оцінки його потенціалу) можна використати наступні рівняння кислотоутворення:



Сумарне рівняння:



## Лекція 16. Очищення викидного газу від оксидів азоту. Технологічні схеми і реактори виробництва нітратної кислоти

*Високо- і низькотемпературна каталітичне очищення викидних газів. Технологічна схема виробництва азотної кислоти під єдиним тиском 0,716 МПа та схема АК-72 комбінованого тиску. Конструкції контактного апарату, холодильника-конденсатора і абсорбційної колони. Використання енергії нітрозного і викидного газів: котли-утилізатори, теплообмінники і газова турбіна.*

В існуючих схемах виробництва кислоти в абсорбційних колонах не досягається достатньо високого ступеня поглинання оксидів азоту. Для цього впроваджена системи високо- і низькотемпературного очищення викидних газів.

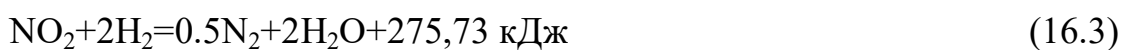
### Фізико-хімічні основи процесу очищення викидних газів

З метою санітарного очищення відхідних нітрозних газів широко використовується каталітичне відновлювання оксидів азоту природними та іншими паливними газами.

Викидні гази, що містять 2-4 % об. кисню та залишки оксидів азоту ( $NO+NO_2$ ), попередньо підігрівають гарячими нітрозними газами до 670 K, потім змішують з природним газом, горіння якого забезпечує перебіг реакції при температурі 973-1070 K. При цьому перебігають наступні процеси і реакції. При неповному згорянні метану утворюється водень і оксид вуглецю (II):

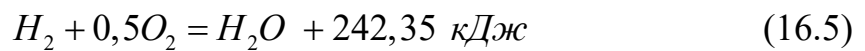
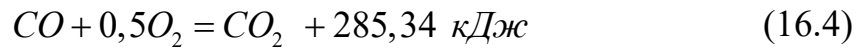


Відновлювачі, наприклад водень, реагують на каталізаторі з оксидом азоту за реакцією:

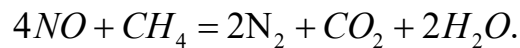


Аналогічно реагують з оксидами азоту CO і метан.

Утворені за реакцією (16.1)  $H_2$  і  $CO$  при наявності кисню реагують з ним, утворюючи відповідно пару води і  $CO_2$ , підвищуючи температуру газового середовища:



Тільки після повного перебігу реакцій (16.1) – відсутність кисню і (16.5) – відсутність водню можлива взаємодія метану з оксидами азоту згідно реакцій:



В сучасних агрегатах використовується високотемпературне каталітичне очищення на двоступеневому каталізаторі: на 1-й ступіні застосовується паладований каталізатор АПК-2, який містить 2 % мас. Pd, на 2-й – активований оксид алюмінію  $Al_2O_3$ .

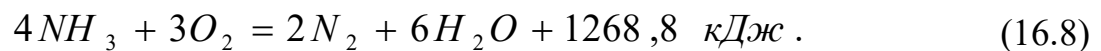
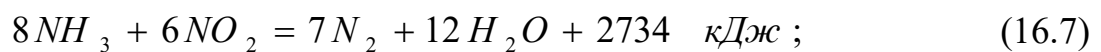
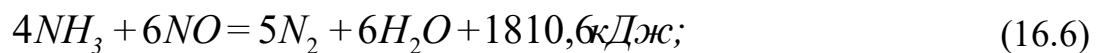
Розрахункова температура викидного газу на вході у реактор становить 753 К, на виході – 1033 К, розрахунковий вміст кисню у викидному газі на вході у реактор складає 2,4 % об. При цих умовах витрати природного газу на технологію складають 45 м<sup>3</sup>/т  $HNO_3$ . Вміст  $NO_x$  в очищених викидних газах після реактора не перевищує 0,005 % об. (50 ppm або см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>). Перерахунок цієї концентрації за стабільною формою оксиду азоту  $NO_2$ :  $0,005 \cdot 10^6 \cdot 46/22,4/100 = 103 \text{ мг/м}^3$ . Це значно вище середньо добової ГДК ( $NO_2 - 0,04$ ;  $NO - 0,06 \text{ мг/м}^3$ ) і тому викид газу у атмосферу реалізують через труби висотою 100 м з метою розсіювання оксидів азоту в атмосфері.

Недоліком цього методу очищення викидних газів від оксидів азоту є поява в них оксиду вуглецю (II) при неповному окисненні метану – не менш шкідливого газу, ніж оксиди азоту. Його концентрація також перевищує

відповідну ГДК – 3 мг/м<sup>3</sup>. Потрібне точне регулювання кількості метану залежно від кількості NO та NO<sub>2</sub> у викидному газі.

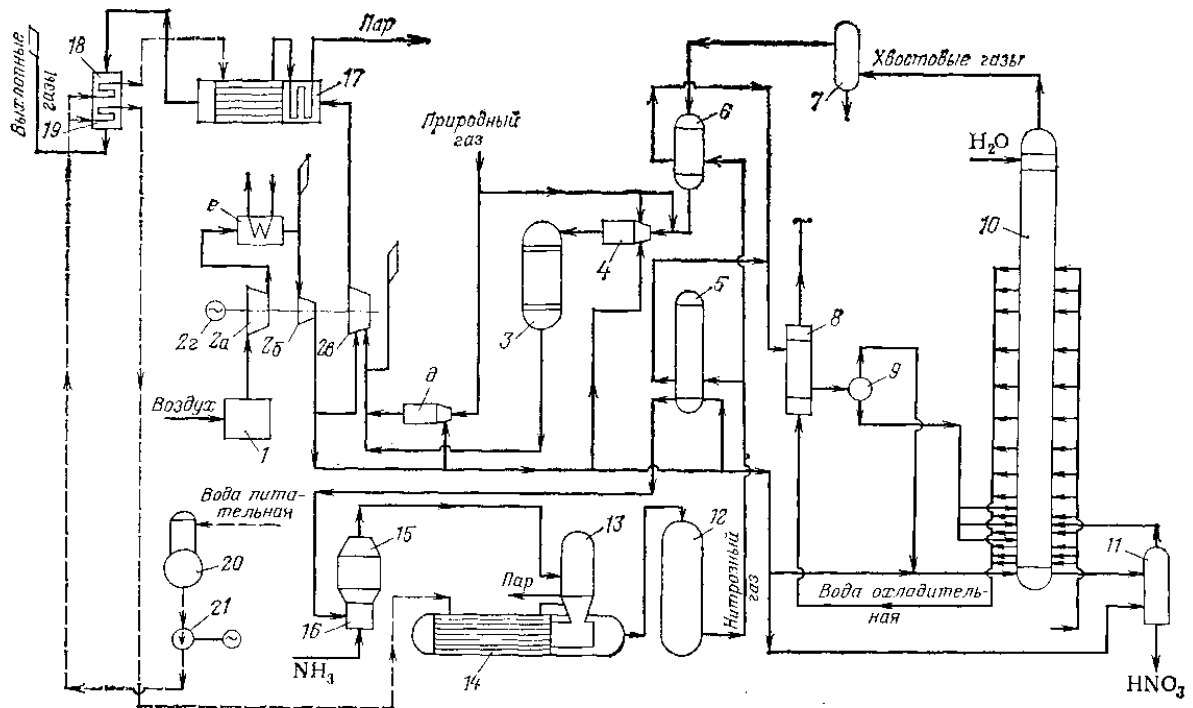
Більш перспективним та надійним методом, який не продукує CO, є метод низькотемпературного каталітичного відновлення оксидів азоту у викидних газах за допомогою аміаку. Незважаючи на те, що аміак дорожчий за природний газ, він витрачається тільки на відновлення оксидів азоту та при знижених температурах майже не реагує з киснем, тому витрата аміаку є значно меншою, ніж метану. В цьому полягає основна різниця між методами очищення газу від оксидів азоту за допомогою аміаку та природного газу. Проведена реконструкція вузла очищення від оксидів азоту шляхом переходу на низькотемпературне очищення, наприклад, ПрАТ «РІВНЕАЗОТ».

При відновленні оксиду азоту (II) аміаком одночасно можуть перебігати реакції:



Остання реакція є небажаною, тому використовують селективний алюмованадієвий каталізатор АВК-10: 10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> нанесено на γ-оксид алюмінію.

На рисунку 16.1 надано технологічну схему виробництва неконцентрованої нітратної кислоти під єдиним тиском 0,716 МПа (7,3 атм) з високотемпературним очищенням викидного газу.



1 – фільтр повітря; 2 – газотурбінна установка ГТТ-3; а – осьовий компресор, б — відцентровий компресор (нагнітач), в – газова турбіна, г – електро-двигун-генератор, д – пускова камера згоряння, е – проміжний холодильник повітря; 3 – реактор каталітичного очищення; 4 – камера підготовки газів (згоряння); 5, 6 – підігрівачі; 7, 9 – сепаратори; 8 – холодильник-конденсатор; 10 – абсорбційна колонна; 11 – продувна колонна; 12 – окиснювач; 13 – кон-тактний апарат; 14, 17 – котли-утилізатори; 15 – фільтр АПС; 16 – змішувач; 18, 19 – економайзери (водопідігрівачі); 20 – деаератор; 21 – підживлювальний насос.

Рисунок 16.1 – Схема виробництва азотної кислоти в агрегатах під єдиним тиском 0,716 МПа (7,3 атм) [4, 7].

Повітря через фільтр 1 подається на газотурбінну установку типу ГТТ-3. Підвищення тиску повітря до 0,716 МПа здійснюється в дві стадії. Перша – підвищення тиску до 0,343 МПа здійснюється в осьовому компресорі 2а, який конструктивно виконано на одному валу та в одному корпусі з газовою турбіною 2в. Нагріте до 447 К за рахунок адіабатичного стиснення повітря охолоджується в проміжному поверхневому

холодильнику 2е до 315 К і потрапляє до відцентрового компресора (нагнітача) 2б, де тиск повітря (абсолютний) підвищується до 0,716 МПа. Розрахункова температура повітря на виході з відцентрового нагнітача дорівнює 408 К.

З нагнітача 2б потік повітря направляється на виробництво азотної кислоти і каталітичне очищення. Потік повітря, який надходить на виробництво азотної кислоти, ділиться на декілька потоків. Основний потік після підігріву теплом нітрозних газів у підігрівачі повітря 5 до температури 470 К подається у змішувач 16.

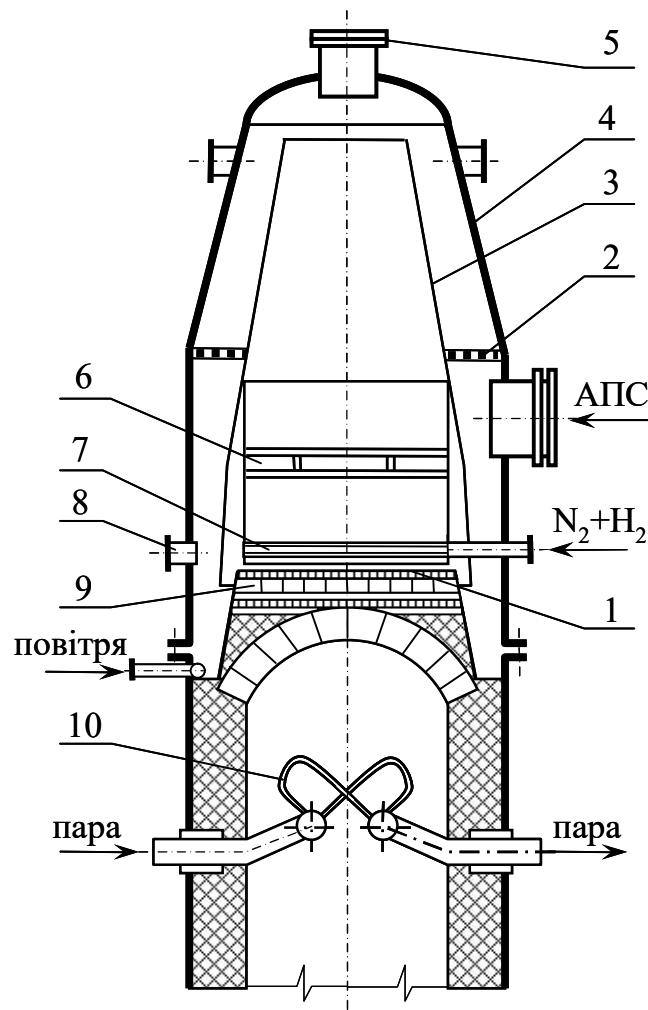
Другий потік повітря надходить у трубопровід нітрозних газів перед абсорбційною колоною, його призначення – забезпечити повноту переробки оксидів азоту на азотну кислоту.

Третій потік направляється до продувної колони 11 для видування оксидів азоту з одержаної азотної кислоти.

Рідкий аміак випаровується у випарнику, газоподібний аміак, що утворився, фільтрується, підігрівається у теплообміннику (випарник і підігрівач аміаку на схемі не показані) і подається у змішувач 16, який конструктивно суміщений з фільтром, де відбувається остаточна очистка аміачно-повітряної суміші. Одержана у змішувачі аміачно-повітряна суміш, що містить 11,5 % об. аміаку, проходить фільтр 15 і подається до контактного апарата 13 (конструкцію див. рис. 16.2 [4, 7]), де при температурі 1200 К відбувається окиснення аміаку з утворенням оксиду азоту (II), водяної пари та азоту. Гарячий нітрозний газ, що утворився, подається до котла-утилізатора 14, на якому встановлений контактний апарат.

Одержаний нітрозний газ із котла послідовно проходить окиснювач 12, підігрівач повітря 5 і підігрівач хвостових газів 6. Охолоджений нітрозний газ далі подається до кожухотрубчастого холодильнику-конденсатору 8 (конструкцію див. рис. 16.4), де охолоджується оборотною

водою до 320 К. У холодильнику-конденсаторі 8 відбувається конденсація водяної пари, окиснення NO до NO<sub>2</sub> і утворення азотної кислоти концентрацією 45-47 % мас. З холодильнику суміш газу і кислоти подається в сепаратор 9, де газ відокремлюється від кислоти, що утворилася. Нітрозний газ подається в нижню частину абсорбційної колони 10 (конструкцію див. рис. 16.3), а конденсат - на тарілку абсорбційної колони з кислотою відповідної концентрації. Одержана кислота надходить у продувну колону 11.



1 – касета с платиноїдними сітками; 2 – розподільча решітка; 3 – внутрішній конус; 4 – корпус апарату; 5 – вибухова пластина; 6 – розподільчий пристрій; 7 – розпалю-вальний пристрій; 8 – штуцер для кріплення розпалювального пристрою (на кресленні пристрій не показаний); 10 – пароперегрівач котла-утилізатора

Рисунок 16.2 – Контактний апарат [4, 7].

Так звані хвостові гази (після абсорбційної колони 10) нагріваються у теплообміннику– підігрівачу хвостових газів 6. Потім змішуються з природним газом, що дозується з врахуванням вмісту кисню у газі після абсорбційної колони для неповного окиснення за реакцією (16.1). Далі гази підігріваються в камері згоряння 4 та надходять до реактора 3, де відбувається відновлення оксидів азоту до азоту, при цьому використовують каталізатор АПК-2 (2 % Pd на  $Al_2O_3$ ).

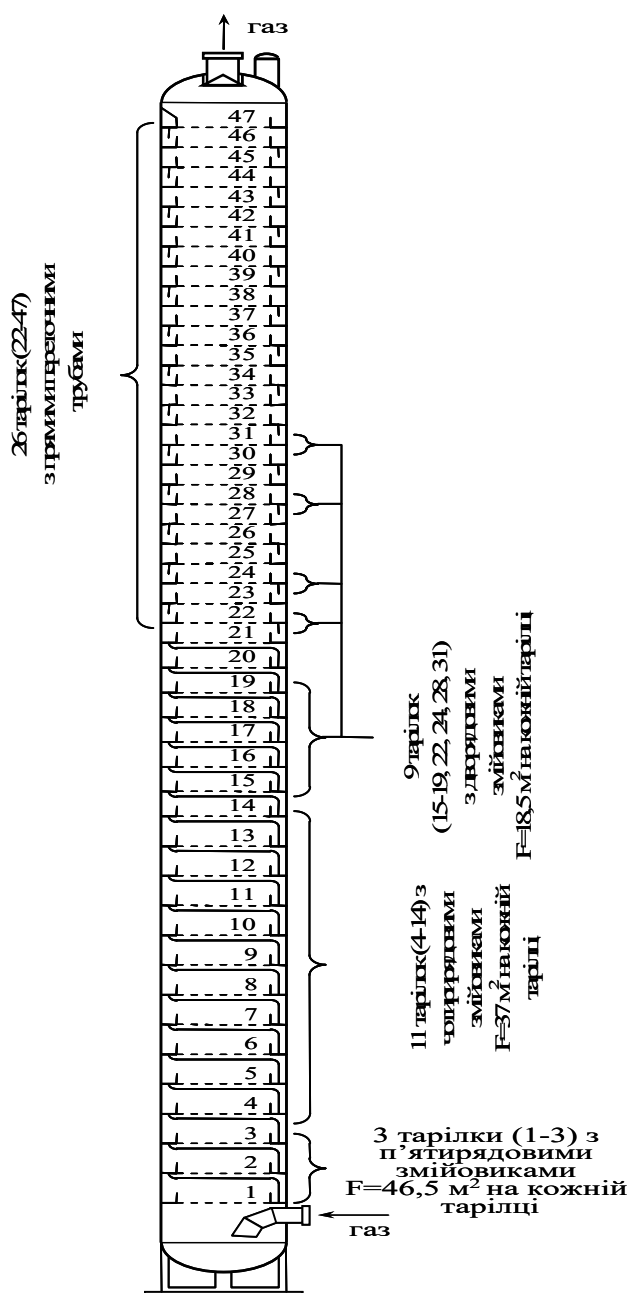
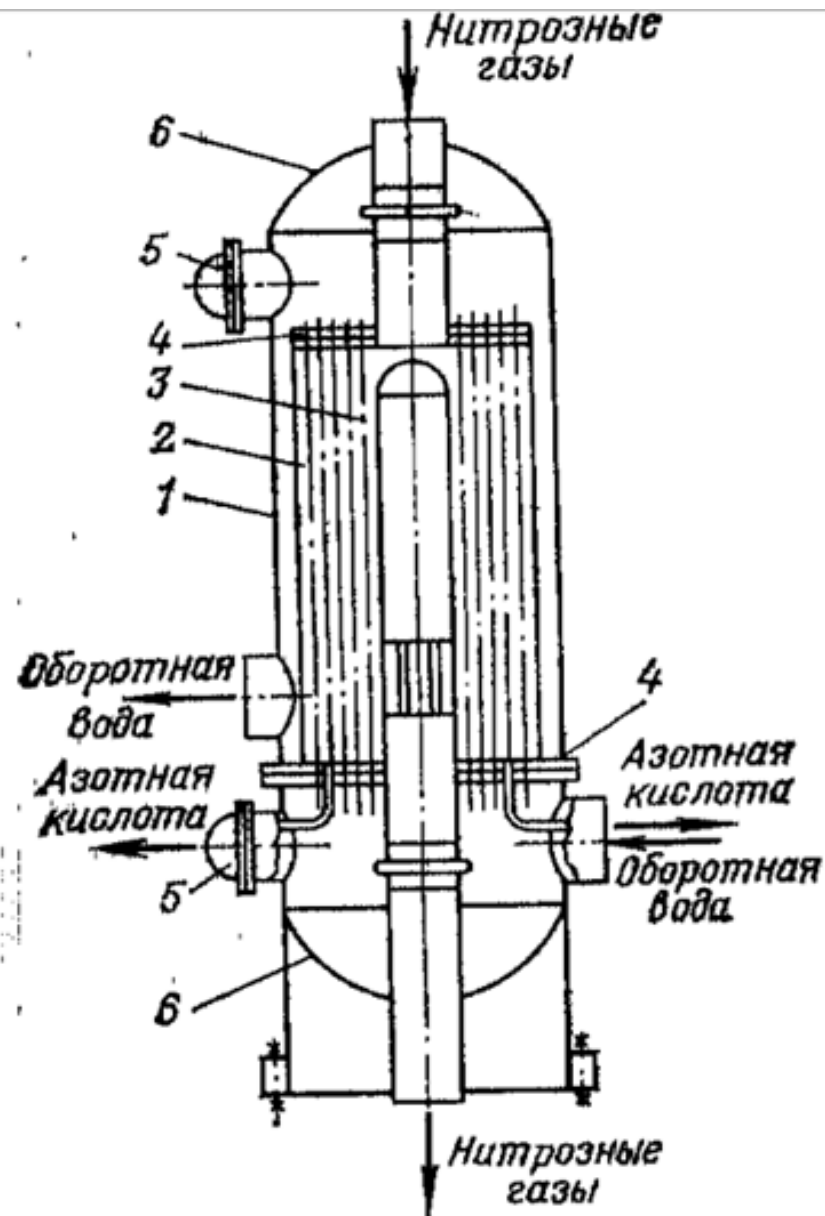


Рисунок 16.3 – Абсорбційна колона [4, 7].

Температура процесу складає 1000 К. Далі газ розширюється в газовій турбіні 2в і з температурою близько 680 К надходить у паровий котел 17, підігріває воду у економайзерах 18 і 19 і з вмістом оксиду азоту (II) 0,005 % об. (50 ppm) викидається в атмосферу.

Продуктивність установки складає 360 т/добу (15 т/год) у перерахунку на моногідрат.



1, 2 – обичайки; 3 – теплообмінні трубки; 4 – трубні решітки;  
5 – люк; 6 – днище

Рисунок 16.4 – Холодильник-конденсатор [4, 12].

Горюча АВС ( $H_2+N_2$ ) подається при запуску конвертора для розігріву сіток до необхідної температури. Запалюється суміш розпалювальним пристроєм (свого роду запальничка). Потім цей потік відключають. Повітря подається в апарат при необхідності пониження концентрації аміаку, так званий піддув.

Абсорбційна колона (конструкцію див. рисунок 16.3]) має 47 тарілок сітчастого типу. Діаметр колони 3,2 м, висота 46,4 м. Діаметр отворів в тарілці 2 мм. Нижні 31 тарілки мають теплообмінні змішувачі загальною поверхнею 713 м<sup>2</sup>, в які подається оборотна вода. Демінералізована вода надходить у верхню частину абсорбційної колони. Ступінь абсорбції складає 99,0-99,5 %. Продукт – розчин азотної кислоти концентрацією 56-57 % мас.

У теперішній час в СНД працює комбінована система АК-72. Особливістю її є окиснення аміаку під тиском 0,45 МПа, абсорбція оксидів азоту – 1,1 МПа. Потужність установки складає до 1200 т/добу (50 т/год). Концентрація отриманої кислоти 60-62 % мас. Технологічну схему агрегату АК-72 зображено на рисунку 16.5. Атмосферне повітря після очищення від механічних домішок на фільтрах грубої та тонкої очистки у апараті 1 затягується осьовим повітряним компресором 2. Стиснене повітря поділяється на два потоки, у яких основний потік прямує у апарати окиснення аміаку 10, а другий потік (10-14 % від загальної витрати повітря на технологію) проходить послідовно підігрівач газоподібного аміаку 6, видувну колону 25 та змішується з нітрозними газами на лінії всмоктування нітрозного нагнітача 20.

Рідкий аміак надходить у ресивер 3, а потім у випарник 4, де випаровується за рахунок теплоти циркулюючої води. Вологий газоподібний аміак очищується у фільтрі 5 від механічних домішок (каталізаторний пил) та парів оливи, нагрівається у підігрівачі 6 стиснутим повітрям, а в холодну пору року – додатково у теплообміннику 7 парою.

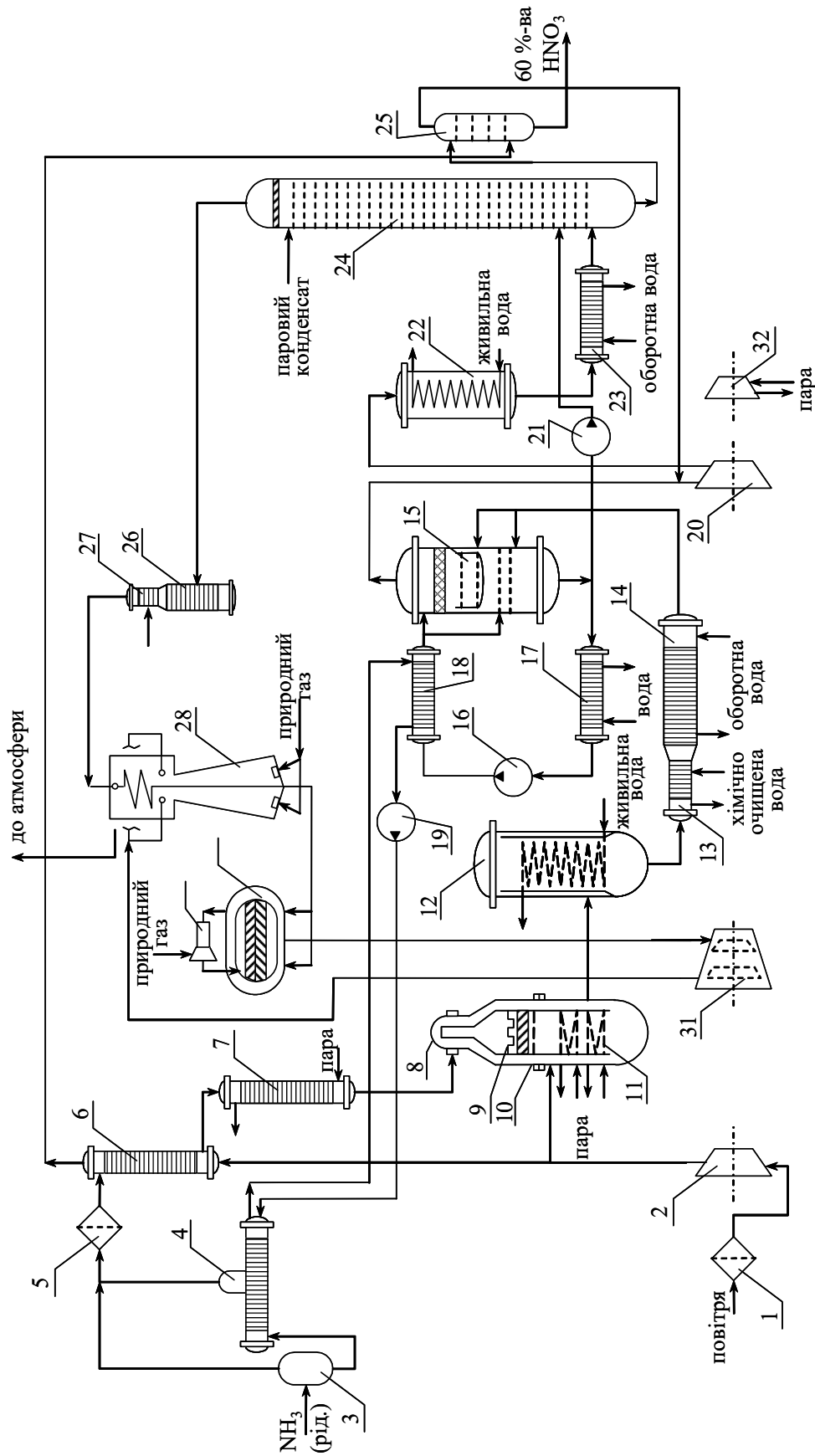


Рисунок 16.5 – Технологічна схема агрегату АК-72 [4, 7].

Рис. 7.19. Технологічна схема агрегату АК-72. 1 – фільтр повітря; 2 – повітряний компресор; 3 – ресивер рідкого аміаку; 4 – випарник аміаку; 5 – фільтр газоподібного аміаку; 6, 7, 13, 22, 27, 28 – підігрівачі; 8, 29 – змішувачі; 9 – фільтр аміачно-повітряної суміші; 10 – контактний апарат; 11 – котел-утилізатор; 12 – економайзер; 14, 23 – холодильники-конденсатори; 15 – газовий промивальник; 16, 19, 21 – насоси; 17, 18 – теплообмінники; 20 – нітрозний нагнітач; 24 – абсорбційна колона; 25 – продувальна колона; 26 – пастка; 30 – реактор каталітичної очистки; 31 – газова турбіна; 32 – парова турбіна.

Гарячий газоподібний аміак змішується з повітрям у змішувачі 8, який вбудований у верхню частину контактного апарата 10. Аміачно-повітряна суміш підлягає додатковій тонкій очистці у фільтрі 9, який також вмонтований у контактний апарат.

Окиснення (конверсія) аміаку здійснюється на каталізаторних сітках з платино-родієво-паладієвого сплаву.

Гарячі нітрозні гази охолоджуються послідовно у котлі-утилізаторі 11, який розташований під каталізаторними сітками, у економайзері 12, підігрівачі хімічно очищеної води 13, холодильнику-конденсаторі 14 та промивачі 15. У промивачі 15 поряд з процесами охолодження нітрозного газу та конденсації парів з утворенням азотної кислоти здійснюється промивка нітрозних газів від аміаку, що не прореагував на каталізаторних сітках, та від нітриг-нітратів амонію, які утворюються з аміаку та оксидів азоту у тракті до промивача (особливо під час пуску).

Промивач 15 зрошується азотною кислотою, циркуляція якої здійснюється за допомогою насоса 16 через теплообмінник 17 (охолоджується зворотною водою) та холодильник 18 (охолоджується циркулюючою через випарники рідкого аміаку 4 охолодженою водою). Із промивача 40-45%-на азотна кислота насосом 21 подається в абсорбційну колону 24.

Охолоджений нітрозний газ потрапляє у нагнітач 20, стискується до 1,079 МПа, далі поступово охолоджується у підігрівачі 22 та холодильнику-конденсаторі 23 і подається в абсорбційну колону 24. Абсорбційна колона зрошується паровим конденсатом та конденсатом сокової пари, яка надходить з виробництва аміачної селітри. Продукційна 60%-на азотна кислота надходить у продувну колону 25, де при тиску 0,392 МПа з неї віддувають розчинені оксиди азоту повітрям, і далі самопливом прямує до сховища.

Відхідні гази з абсорбційної колони прямують у пастку 26 із вбудованим теплообмінником 27, в якому вони підігріваються для випаровування мілких бризок, а потім – у підігрівач 28. Протитечійний підігрів стиснутих відхідних газів здійснюється послідовно розширеними відхідними газами з газової турбіни та димовими газами, які утворюються при згорянні природного газу у підігрівачі 28. Підігріті відхідні гази проходять оболонку реактора каталітичної очистки 30 та змішуються з природним газом у змішувачі 29. Суміш потрапляє у реактор каталітичної очистки 30, де на двоступеневому каталізаторі при надлишку природного газу відбувається відновлення оксидів азоту до азоту з одночасним підігрівом відхідних газів до 1023-1043 К. Гарячі відхідні гази прямують на рекупераційну газову турбіну 31. Енергія розширення гарячих відхідних газів практично повністю відповідає витратам механічної енергії на стискання повітря та нітрозних газів; деяка нестача механічної енергії поповнюється роботою парової турбіни 32. Розширені відхідні гази з турбіни надходять у підігрівач 28, охолоджуються та викидаються через вихлопну трубу в атмосферу.

Розглянемо стисло основні стадії процесу.

Фільтрація повітря. Груба очистка повітря здійснюється на фільтрах ФГО-1,8, тонка – на фільтрах Д-33. Номінально фільтр повітря в цілому має аеродинамічний опір близько 1,5-2,0 кПа. Вміст пилу після фільтра не повинен перевищувати 0,007 мг/м<sup>3</sup> повітря.

Випаровування та підігрів аміаку. В агрегаті АК-72 використовують рідкий аміак. Випаровування рідкого аміаку здійснюється під тиском 0,588 МПа, тобто на 0,196 МПа вищим, ніж тиск у контактних апаратах (останній змінюється від навантаження агрегату). Температура випаровування 281,7-283,0 К. Охолоджена у випарниках вода циркулює у замкненому контурі. Застосовування замкненої циркуляційної системи води у схемі АК-72 дозволяє використовувати холод випаровування аміаку

для зниження температури нітрозного газу перед нагнітачем у жарку пору року. Газоподібний аміак після фільтрації підігрівається стиснутим повітрям до 353-373 К залежно від пори року та ступеня стиску повітря.

Окиснення аміаку. На стадії окиснення аміаку характерними параметрами процесу є тиск, температура на каталізаторних сітках, вміст аміаку в аміачно-повітряній суміші, лінійна швидкість газу та тривалість контакту. В агрегаті АК-72 значення цих параметрів такі: тиск – 0,28-0,45 МПа; температура – 1113-1133 К; вміст аміаку у суміші з повітрям – 9,6-10,5 % об.; лінійна швидкість газу – 2,4-2,6 м/с.

Охолодження нітрозних газів. У котлі-утилізаторі 11 нітрозний газ охолоджується від 1123 до 573 К на виході з випарного пакета. В об'ємі за випарним пакетом до виходу з корпусу котла за рахунок окиснення NO у NO<sub>2</sub> температура нітрозних газів підвищується до 612-623 К, а при подальшому окисненні у трубопроводі та в окиснювальному об'ємі економайзера 12 – до 653-673 К.

У економайзері нітрозний газ охолоджується до 473 К (на виході з пакета) та підігріває живильну воду від 423 до 533 К (з частковим кипінням). У підігрівачі хімічно очищеної води 13 нітрозний газ охолоджується від 503 до 423 К та підігріває воду від 303 до 368 К.

На вході у холодильник-конденсатор 14 температура нітрозного газу становить 423 К, а його окисненість – близько 65 %. У холодильнику-конденсаторі продовжується охолодження газу, відбувається конденсація водяної пари та утворення 37-45 %-ної азотної кислоти. На виході з цього апарата нітрозний газ має температуру 318-333 К. Далі газ надходить у промивач 15, де утворюється 40-45 %-на азотна кислота. На виході з промивача нітрозний газ має температуру 318-323 К та окисненість 67-70 %, вміст нітрату амонію у вигляді аерозолів складає 100-300 мг/м<sup>3</sup>, а бризок азотної кислоти – 0,5 %мас.

Абсорбція оксидів азоту. Процес абсорбції оксидів азоту здійснюється під тиском 1,079 МПа (на вході в абсорбційну колону). Гідравлічний опір колони у діапазоні робочих навантажень становить 58,8-78,5 кПа. Перед подачею у абсорбційну колону газ піддається охолодженню та окисненню послідовно у підігрівачі води 22 та холодильнику-конденсаторі 23. У підігрівачі нітрозний газ охолоджується від 483-493 до 428-438 К, у холодильнику – від 438 до 323-338 К. У ньому проходить процес конденсації пари води з утворенням 65-66 %-ної азотної кислоти.

Нітрозні гази на вході у колону містять 6,4-6,5 % об. оксидів азоту та 4,0-4,1 % об. кисню. З промивача 15 40-45%-на азотна кислота надходить на 7-8-му тарілки колони 24, на яких (із розрахунку) азотна кислота має близьку концентрацію. Кислота на виході з абсорбційної колони містить 0,5-0,8 % мас. розчинених оксидів азоту. Видування оксидів азоту здійснюється у видувній колоні 25 на чотирьох провальних тарілках при температурі кислоти 323-343 К та тиску 0,275-0,392 МПа.

Підігрів відхідних газів. У підігрівачі ПВГ-1200 стиснутий відхідний газ нагрівається до 753-773 К. Температура відхідних газів, які викидаються в атмосферу, складає 473-483 К.

Каталітичне очищення відхідних газів від оксидів азоту. В агрегаті АК-72 використовується високотемпературна каталітична очистка на двоступеневому каталізаторі; як 1-й ступінь застосовується паладований каталізатор АПК-2, який містить 2 % мас. Pd, як 2-й – активований оксид алюмінію Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Розрахункова температура відхідного газу на вході у реактор становить 753 К, на виході – 1033 К, розрахунковий вміст кисню у відхідному газі на вході у реактор складає 2,4 % об. При цих умовах витрати природного газу складають 45 м<sup>3</sup>/т HNO<sub>3</sub>. Вміст NO<sub>x</sub> в очищених відхідних газах після реактора не перевищує 0,005 % об. Конструкція горизонтального реактору призначена для зменшення гідравлічного опору.

Добова продуктивність агрегату АК-72 складає 1150 т 100%-ної  $\text{HNO}_3$ , вона визначається продуктивністю осьового повітряного компресора.

Агрегат АК-72М є модернізованим агрегатом АК-72 зі зміною ряду вузлів, спрямованих на підвищення потужності і усунення виявлених в перші роки експлуатації АК-72 недоліків у схемі і обладнанні, що впливають на стабільність роботи агрегату і його техніко-економічні показники.

Основні зміни [4, 15]:

1. Підвищена проектна продуктивність агрегату до 1200-1250 т / добу за мнг (100%  $\text{HNO}_3$ ) за рахунок установки модернізованого машинного агрегату,
2. Виключений високотемпературний реактор каталітичного очищення на паладірованному каталізаторі АПК-2. Застосована низькотемпературне каталітичне очищення хвостових газів на каталізаторі АМЦ без дорогоцінного металу.
3. Нагрівання хвостових газів до температури  $760^\circ\text{C}$  здійснюється на одній стадії в високотемпературному блоці.
4. Збільшено теплообмінну поверхню економайзера котла-утилізатора і збільшена паропроductивність котла.
5. Використано холод випаровування рідкого аміаку для відводу теплоти в верхніх охолоджуючих тарілках абсорбційної колони, підвищена ступінь абсорбції.
6. У результаті модернізації, крім підвищення продуктивності агрегату, досягнуто певне зниження витрат сировини, природного газу, підвищена вироблення пари.

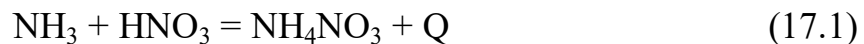
## Лекція 17. Виробництво аміачної селітри: теоретичні основи

*Фізико-хімічне обґрунтування апаратурного оформлення і технологічної схеми виробництва нітрату амонію (аміачної селітри). Злежуваність селітри і методи її усунення. Особливості зберігання аміачної селітри. Вплив концентрації азотної кислоти на концентрацію розчина селітри.*

Процес виробництва аміачної селітри умовно ділять на чотири стадії: нейтралізація нітратної кислоти аміаком, упарювання розчинів аміачної селітри, кристалізація розплаву, упаковка і складування готової продукції.

### Фізико-хімічні основи процесу нейтралізації

Процес нейтралізації нітратної кислоти аміаком описується простою реакцією:



Ця реакція є практично незворотною і протікає з великою швидкістю без утворення побічних продуктів. У процесі нейтралізації виділяється велика кількість теплоти, яке визначається тепловим ефектом реакції, концентрацією вихідної нітратної кислоти і температурою реагентів.

Тепловий ефект реакції може бути розрахований по теплоті утворення речовин, що беруть участь в реакції, з простих речовин при температурі 18 °С і нормальному тиску:

для $\text{NH}_3$ (газ)	45795 Дж/моль (10940 кал/моль),
для $\text{HNO}_3$ (рід.)	177344 Дж/моль (42366 кал/моль),
для $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (тв.)	368 075 Дж/моль (87930 кал/моль).

Відповідно до закону Гесса тепловий ефект реакції нейтралізації чистих речовин при стандартних умовах дорівнює

$$368075 - 177344 - 45795 = 144936 \text{ Дж/моль.}$$

Так як в реальному процесі в реакції бере участь не 100% -ва нітратна кислота, а її 47-60 % розчини, то тепловий ефект реакції фактично нижче на величину теплоти розведення 100 % нітратної кислоти і розчинення твердої  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

При утворенні аміачної селітри в розчині згідно реакції (17.1) тепловий ефект реакції з достатньою для практичних цілей точністю можна визначити формулою, кДж/моль:

$$Q=99.36942 - 0.3077 \cdot A_k + 8.297 \cdot 10^{-3} \cdot A_k^2 ,$$

де  $A_k$  - концентрація азотної кислоти, % мас.

Так як кінцевою метою виробництва є отримання твердого нітрату амонію, то на стадії нейтралізації намагаються отримати максимально концентровані розчини  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , щоб в подальшому спростити і здешевити стадію випарювання розчину до стану майже безводного плаву. Оптимальні умови для проведення процесу нейтралізації вибирають в результаті аналізу спільного впливу на цей процес таких параметрів, як концентрація нітратної кислоти, температура і тиск в реакторі. Для отримання висококонцентрованих розчинів необхідно застосовувати нітратну кислоту високої концентрації, підігрівати реагенти. У сучасних установках виробництва аміачної селітри теплоту реакції нейтралізації повністю використовують для випаровування води з розчину аміачної селітри в апараті ВТН (використання теплоти нейтралізації).

На рисунку 17.1 наведено графік залежності концентрації розчину аміачної селітри від концентрації нітратної кислоти, що надійшла в нейтралізатор, при використанні теплоти реакції і початкової температури аміаку і нітратної кислоти 20 °С.

При підігріванні нітратної кислоти і аміаку концентрація розчину, що виходить з нейтралізатора, збільшується. Практично можна прийняти, що при підвищенні температури нітратної кислоти і аміаку на 10 °С

концентрація розчину, що виходить з нейтралізатору, збільшується на 1,5%.

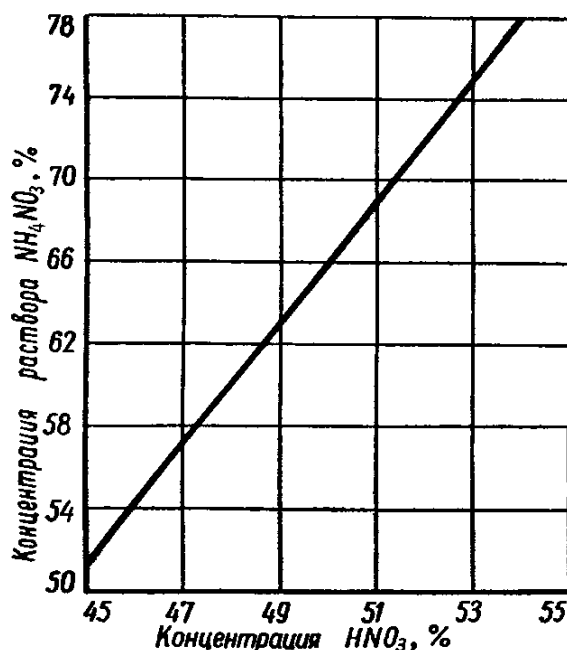


Рисунок 17.1 - Залежність концентрації розчину аміачної селітри від концентрації нітратної кислоти [5, 16].

Можна застосувати нітратну кислоту такої високої концентрації і так підігріти вихідні компоненти, що в процесі нейтралізації буде отримано практично безводний плав: наприклад, при концентрації нітратної кислоти приблизно 63 % і температурі її в межах 100-110 °С. Однак доцільність такого процесу обмежується високою температурою, яка розвивається в нейтралізаторі. З підвищенням температури нейтралізації збільшуються втрати нітрату через деяке розкладання нітратної кислоти і аміачної селітри. Крім того, при високих температурах внаслідок помітного збільшення тиску пари аміачної селітри створюються умови для її винесення з соковою парою у вигляді важко уловимого аерозолію.

З підвищенням температури процесу нейтралізації ростуть вимоги до корозійної стійкості матеріалу, з якого виготовлений нейтралізатор. При температурі в зоні реакції до 140 °С цілком стійким матеріалом для нейтралізатора є сталь 08X18H10T; для діапазону температур 140-170 °С

необхідно застосовувати більш дорогу низьковуглецеву хромонікелеву сталь 03X18H11, а при більш високих температурах – титан.

Найбільш широкого поширення набули установки, в яких процес нейтралізації здійснюють під тиском, близьким до атмосферного (надмірний тиск сокової пари 5-20 кПа). Перевагою нейтралізації під атмосферним тиском є простота схеми, можливість використання газоподібного аміаку, який з цеху синтезу аміаку видається під тиском, як правило, не вище 200-300 кПа, без його скраплення і повторного випаровування. Використання неконцентрованої нітратною кислоти (56-60%  $\text{HNO}_3$ ) з попереднім підігрівом вихідної сировини дає можливість при атмосферному тиску отримати розчин високої концентрації (до 90-95%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).

Зі збільшенням концентрації нітратної кислоти і навантаження на нейтралізатор зона реакції зменшується, а кількість і швидкість сокової пари, що виходить з нейтралізатора, збільшуються, втрати зв'язаного нітрату також збільшуються.

Середовище розчину в нейтралізаторі підтримується кисле,  $\text{pH} < 7$ , що запобігає втратам аміаку – при однакових умовах парціальний тиск пари аміаку над розчином аміачної селітри вище, ніж нітратної кислоти. Приблизно в одних і тих же умовах вміст в соковому парі аміаку над лужним розчином аміачної селітри приблизно в 50 разів вище, ніж нітратної кислоти над кислим розчином аміачної селітри (таблиця 17.1). Зі сказаного випливає, що режим нейтралізації з надлишком нітратної кислоти (кисле середовище,  $\text{pH} < 7$ ) в розчині економічно вигідний.

Реакція нейтралізації протікає з виділенням теплоти (екзотермічна реакція). Цього тепла достатньо для того, щоб частина води, що надійшла в нейтралізатор з нітратною кислотою, перетворилася на пару. Кількість утвореної пари залежить від концентрації нітратної кислоти і коливається в межах 300-400 кг на 1 т аміачної селітри. Сокова пара як пара низького

тиску служить для підігріву нітратної кислоти і аміаку, кип'ятіння води і упарювання розчинів після нейтралізатора.

Таблиця 17.1 – Парціальні тиски пари води, аміаку та пари нітратної кислоти над розчином аміачної селітри при різній температурі

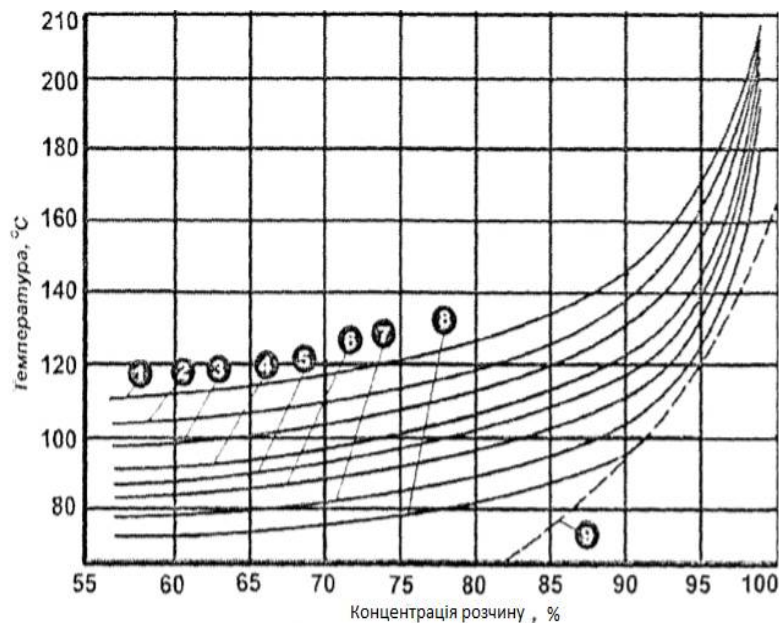
Концентрація $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , %	Температура, °C	Вміст в розчині, %		Парціальний тиск					
				мм рт. ст.			%		
		$\text{NH}_3$	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	$\text{HNO}_3$
90,9	130	0,47	-	328,2	418	-	44	56	-
92,4	138,5		0,5	346,4	-	1,4	99	-	1
65,9	80	0,79	-	158,9	137,1	-	54	46	-
77,4	128,9		1,0	755	-	1,8	99	-	1
79,2	90	0,78	-	182,5	172,5	-	51	49	-
79,0	104,1		1,0	315,1	-	1,1	99	-	1

Утворений в нейтралізаторах розчин аміачної селітри містить нітратної кислоти 2-3 г/л. При порушенні режиму роботи розчин може містити великий надлишок аміаку або нітратної кислоти (50-100 г/л). Вміст великої кількості аміаку призводить до втрат зв'язаного азоту. При упарюванні розчинів, що містять нітратну кислоту, до високої концентрації виникає небезпека розкладання аміачної селітри. Для запобігання цьому розчин, що виходить з нейтралізатору, додатково нейтралізують аміаком (апарат донейтралізації) при надлишку нітратної кислоти і нітратною кислотою при надлишку аміаку в розчині. У розчині після нейтралізаторів повинно міститися аміаку 0,05-0,10 г/л або нітратної кислоти 0,5-1,0 г/л. Розчин після нейтралізації надходить в перший донейтралізатор, нейтралізується до вмісту в ньому нітратної кислоти 0,5-1,0 г/л, упарюється на першій ступені до концентрації 75-85%. Потім він

надходить в другий донейтралізатор, де нейтралізується аміаком до вмісту його в розчині 0,05-0,10 г/л.

### Фізико-хімічні основи процесу упарювання

Робота випарних апаратів залежить від концентрації розчинів аміачної селітри та вмісту домішок в них, тиску пари, що гріє і вмісту в парі інертних газів і т. д. В залежності від концентрації розчинів  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , які утворюються а апаратах ВТН, можуть бути застосовані різні системи упарювання. Температурний режим роботи випарних апаратів визначається температурою кипіння водних розчинів амселітри при відповідному тиску. На рисунку 17.2 зображена залежність температури кипіння водних розчинів аміачної селітри від концентрації при різних умовах по тиску.



1 – атмосферний тиск (тиск 760 мм рт. ст., розрідження 0 мм рт. ст.);  
2 – при розрідження 200 мм рт. ст.; 3 – при 300 мм рт. ст.; 4 – при 400 мм рт. ст.; 5 – при 450 мм рт. ст.; 6 – при 500 мм рт. ст.; 7 – при 550 мм рт.ст.; 8 – при 600 мм рт. ст.; 9 – крива кристалізації (насичені розчини)

Рисунок 17.2 – Залежність температури кипіння водних розчинів аміачної селітри від концентрації при різних умовах по тиску [5, 16].

В старих схемах випарні апарати працювали під розрідженням (вакуумом) для зменшення температури кипіння розчину. Сучасні багатотоннажні виробництва працюють при тиску, близькому до атмосферного.

Розчини, що надходять на упарювання, повинні мати високу концентрацію і температуру. Концентрація розчинів в основному залежить від концентрацію нітратної кислоти. На багатьох заводах нітратна кислота і аміак підігриваються. Чим вище їх температура, тим вище концентрація розчинів, що утворюється в нейтралізаторі ВТН.

Для випарювання розчинів аміачної селітри застосовують пару низького тиску (до 40 кПа) і пару високого тиску. Пара низького тиску (сокова пара) отримують за рахунок теплоти реакції в нейтралізаторах. Для перетворення води в пару потрібна велика кількість теплоти. **Насичена** водяна пара, передаючи теплоту, упарює розчини, охолоджується, переходить з пароподібного стану в рідкий (конденсується) і виділяє таку ж кількість теплоти, яке було витрачено на перетворення рідини в пар. Отже, процес упарювання протікає за рахунок теплоти конденсації пари.. З ПАХТ відомо, що тепловіддача від плівки рідини до стінки є більш ефективною в порівнянні з тепловіддачею від пари (газу).

Основним в процесі упарювання розчинів аміачної селітри є випарний апарат. Зазвичай застосовують випарні апарати кожухотрубчастого типу. У них по трубках протікає розчин, а в міжтрубному просторі - насичена пара, що конденсується. Проходячи по трубках, рідина нагрівається до температури на 10-15 °С нижче температури водяної пари і закипає. Новоутворена парорідинна суміш надходить в сепаратор, де розділяється на рідку (розчин або плав аміачної селітри) і пароподібну фази.

## Фізико-хімічні основи процесу грануляції

Розплавом (плавом) називають розчин аміачної селітри, що надходить на кристалізацію після стадії упарювання. У розплаві в залежності від способу кристалізації міститься від 94 до 98,5 % аміачної селітри, 6-1,5 % вологи, 0-2 % неорганічних добавок, що знижують злежуваність готової продукції; близько 0,1 % твердих домішок, що не розчинні у воді.

Кристалізація являє собою процес твердіння аміачної селітри, що знаходиться в розплавленому стані, при зниженні температури розплаву.

Швидке твердіння розплаву пояснюється тим, що розчинність аміачної селітри у воді зі зниженням температури значно зменшується, дані наведені у таблиці 17.2.

Таблиця 17.2 – Залежність розчинності аміачної селітри від температури

Температура, °С	30	40	50	60	70	80	90	100	120	146	169,6
Вміст $\text{NH}_4\text{NO}_3$ в розчині, мас. %	69,9	73,9	77,5	80,6	83,3	86	88,6	91,1	95	98	100

У процесі охолодження і кристалізації аміачна селітра кілька разів переходить з однієї кристалічної форми в іншу, кожне таке перетворення супроводжується виділенням теплоти.

Концентрація розплаву аміачної селітри в процесі кристалізації залежить від умов застосування готової продукції. Розплав з концентрацією 98,2-98,5 % з введенням добавок, що знижують злежуваність готової продукції, використовують для отримання гранульованої аміачної селітри, яка застосовується в сільському господарстві. Розплав аміачної селітри з вмістом аміачної селітри 95 % з добавками жирних кислот і парафіну в кількості 0,3-0,5 %, а також

сірчаноокислого заліза - 0,5-0,7 % застосовують в процесі отримання водостійкої аміачної селітри для проведення вибухових робіт під водою.

Найменша злежуваність аміачної селітри буде досягнута при мінімальній кількості точок дотику частинок готової продукції між собою. З усіх геометричних форм кулі мають найменшу кількість точок дотику між собою. Аміачну селітру у вигляді гранул (куль) отримують в грануляційних баштах.

Таблиця 17.3 – Кристалічні модифікації нітрату амонію

Модифікації, вид симетрії	Інтервал температур, °С	Параметри кристалічної решітки, нм			Об'єм елементарної комірки, нм <sup>3</sup>
		a	b	c	
I, кубічна	169,6 - 125,8	0,440	0,440	0,440	0,085
II, тетрагональна	125,8 - 84,2	0,575	0,575	0,495	0,164
III, ромбічна	84,2 - 32,2	0,706	0,766	0,580	0,314
IV, ромбічна	32,2 - (-16,9)	0,575	0,545	0,496	0,155
V, тетрагональна	(-16,9) - (-50)	0,803	0,803	0,983	0,634

У технологічному процесі, починаючи з надходження плаву на кристалізацію, кристалізації і охолодження до температури -17 °С (можлива при зберіганні взимку), аміачна селітра п'ять разів переходить з однієї кристалічної форми в іншу. У процесі кожного перетворення виділяється певна кількість теплоти, змінюється структура і питомий об'єм кристалів (табл. 17.3 і 17.4).

Таблиця 17.4 – Параметри модифікаційних перетворень нітрату амонію

Перетворення	Температура, °С	Теплота перетворення		Зміна питомого об'єму, м <sup>3</sup> /т (см <sup>3</sup> /г)
		кДж/кг	ккал/кг	
Плав ⇌ I	169,6	73,21	17,50	0,0542
I ⇌ II	125,8	55,41	13,26	0,0138
II ⇌ III	84,2	16,87	4,03	0,0080
III ⇌ IV	32,2	21,24	5,08	0,0215
IV ⇌ V	-16,9	5,92	1,41	0,0170
II ⇌ IV	50,5	23,26	5,56	0,0135

Зменшенню питомого об'єму кристалів ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) відповідає збільшення щільності ( $\text{г}/\text{см}^3$ ). У виробничих умовах доцільно отримувати аміачну селітру з температурою нижче  $32\text{ }^\circ\text{C}$ . У цих умовах гранули аміачної селітри не злежується і легко розсіюються по полю. З підвищенням температури зовнішнього середовища питомий об'єм гранул збільшується. Тому при зберіганні в мішках на відкритих майданчиках в літній період під дією променів сонця внаслідок збільшення обсягу селітри мішки можуть розірватися.

Для поліпшення фізичних властивостей гранул розроблений і впроваджений у виробництво процес охолодження і деякого підсушування гранул аміачної селітри в псевдозрідженому (киплячому) шарі. Цей процес називається так тому, що гранули знаходяться в потоці повітря в підвішеному стані і пересуваються від місця завантаження до місця вивантаження подібно рідини. Повітря, що пройшло шар гранул, на поверхні шару викликає збурення, схоже на кипіння води.

Аміачна селітра має ряд негативних властивостей: гігроскопічність, злежуваність, здатність до розкладання.

*Гігроскопічність.* Якщо сухі гранули аміачної селітри стикаються з вологим повітрям, вони швидко звожуються і втрачають твердість. Процес поглинання речовиною вологи з повітря називається гігроскопічністю. Аміачна селітра є гігроскопічним продуктом.

*Злежуваність.* Аміачна селітра має здатність злежуватися, тобто втрачати крихкість і перетворюватися в суцільну масу, на дроблення якої необхідно витратити енергію і працю.

Причини злежуваності наступні: порушення технології виробництва аміачної селітри, погана упаковка, неправильні транспортування і зберігання.

Аміачна селітра, що характеризується високою гігроскопічністю, при зберіганні на складах періодично то зволожується, то підсихає, що призводить до утворення нових кристалів, що сприяють цементації гранул. У процесі поглинання вологи з повітря утворюється насичений розчин аміачної селітри в місцях зіткнення гранул. При подальшому її підсиханні з цього розчину випадають кристали аміачної селітри, які цементують гранули.

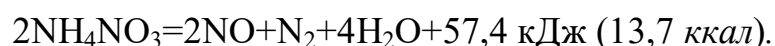
Широко застосовується для боротьби зі злежуваністю спосіб добавок 0,5-1,5 % азотнокислим солей кальцію і магнію в розчин аміачної селітри.

Азотнокислі кальцій  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  і магній  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , що володіють більшою гігроскопічністю, ніж аміачна селітра, першими поглинають вологу з повітря. Зворотний процес підсихання цих солей протікає з меншою швидкістю, ніж аміачної селітри, так як між гранулами їх утворюється шар насиченого розчину, що перешкоджає цементації гранул.

Для зменшення злежування застосовується також метод кристалізації розплаву аміачної селітри з добавками 0,5-1,5 % продуктів азотнокислого розкладання фосфатів. Цей метод, як і метод кристалізації з добавками  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  і  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , тільки частково і лише на певний період усуває злежуваність аміачної селітри.

Найкращим способом усунення злежуваності при періодичному зволоженні і підсиханні аміачної селітри є упаковка її у водо- і повітронепроникну тару (наприклад, в поліетиленові клапанні мішки), а також зберігання на складах при постійній температурі.

*Здатність до розкладання.* Вогне- і вибухонебезпечність селітри описує рівняння:



Аміачна селітра відноситься до вибухонебезпечних і вогнебезпечних речовин. Гранули аміачної селітри стійкі до тертя, ударів і поштовхів, проте при впливі детонатора або при нагріванні в

замкнутому просторі аміачна селітра вибухає. Аміачна селітра, що містить більше 3% вологи, не є вибухонебезпечною.

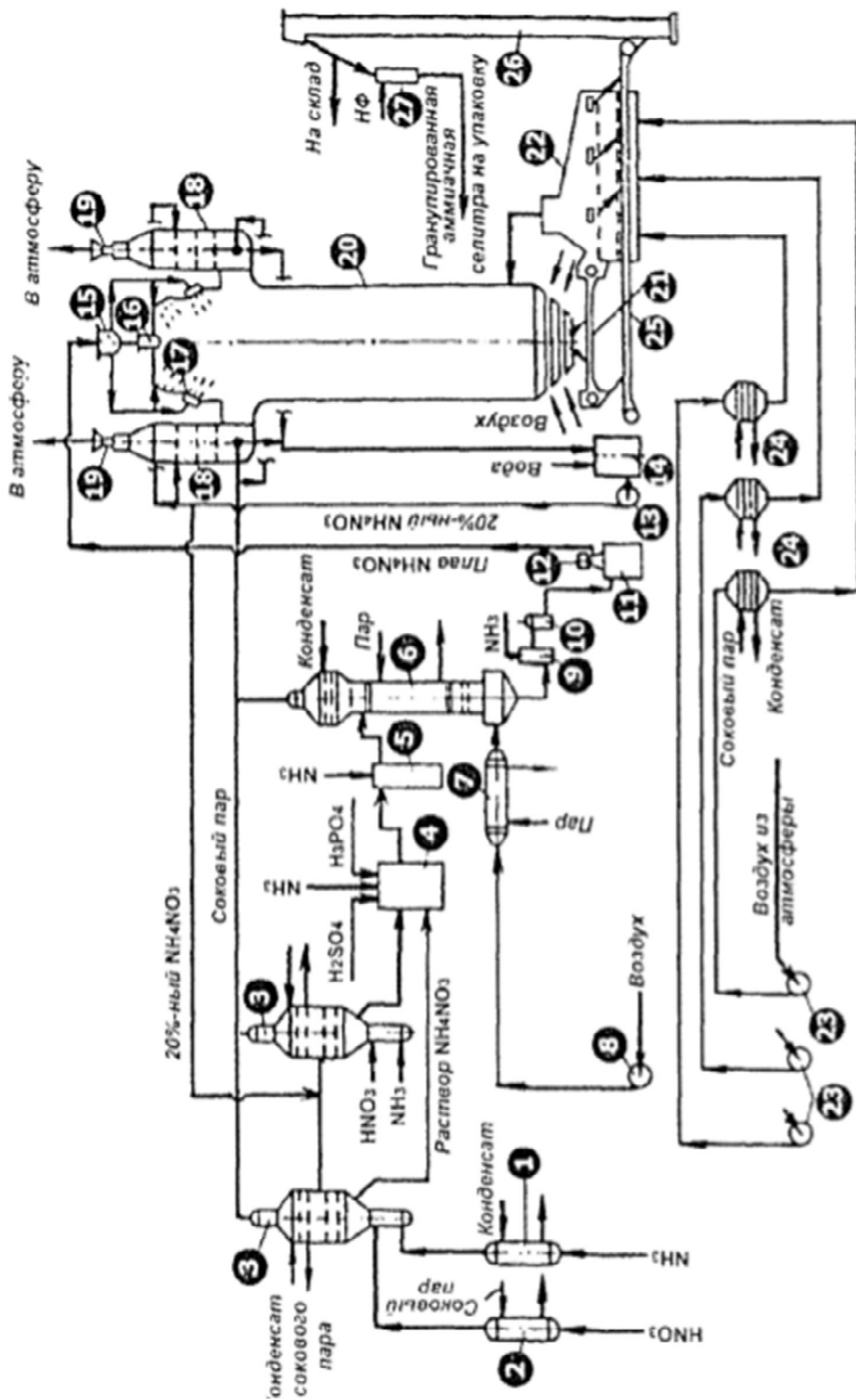
Колосальні вибухи аміачної селітри на складах хімічного виробництва м. Тулуза у Франції (2001 р.) і порту м. Бейрут у Лівані (2020 р.) мали виключно тяжкі наслідки: людські і матеріальні втрати, екологічні проблеми.

### **Лекція 18. Виробництво аміачної селітри: технологія і обладнання**

*Технологічна схема виробництва аміачної селітри. Конструкція і принцип дії апарату ВТН (використання теплоти нейтралізації) у виробництві нітрату амонію. Конструкція випарного апарату. Конструкції допоміжного обладнання. Можливість отримання селітри без упарювання. Рішення екологічних проблем у виробництві селітри.*

Технологічна схема сучасного агрегату АС-72 зображена на рисунку 18.1.

У верхній частині апарату ВТН сокова пара з реакційної частини відмивається від бризок аміачної селітри, парів  $\text{HNO}_3$  і  $\text{NH}_3$  20 % розчином аміачної селітри з промивного скрубера 18 і конденсатом сокової пари з підігрівача азотної кислоти 2, які подають на ковпачкові тарілки верхньої частини апарату. Частину сокової пари використовують на підігрів азотної кислоти в підігрівачі 2, а основну її масу направляють в промивний скрубера 18, де змішують з повітрям з грануляційної вежі, пароповітряною сумішшю з випарного апарату 6 і промивають на промивних тарілках скрубера. Промиту пароповітряну суміш викидають в атмосферу вентилятором 19.



1, 2 - підігрівачі відповідно газоподібного аміаку і азотної кислоти; 3 - апарат ВГН; 4, 5 - донейтрализатори; 6 - комбінований випарний апарат; 7, 24 - підігрівачі повітря; 8 - нагнітач повітря; 9 - гідрозатвор-донейтрализатор; 10 - фільтр плаву; 11 - бак для плаву аміачної селітри; 12 - погрузний насос; 13 - насос відцентровий; 14 - бак для розчину аміачної селітри; 15 - бак напірний; 16, 17 - гранулятори відповідно акустичний і монодисперсні; 18 - скруббер; 19, 23 - вентилятори; 20 - грануляційна башта; 21, 25 - стрічкові конвеєри; 22 - апарат для охолодження аміачної селітри в киплячому шарі; 26 - елеватор; 27 - апарат для обробки гранул ПАВ

Рисунок 18.1 – Технологічна схема агрегату АС-72 [5, 16].

Розчин з апаратів ВТН 3 послідовно проходить донейтралізатор 4 і контрольний донейтралізатор 5. У донейтралізатор 4 дозують сірчану і фосфорну кислоти в кількості, що забезпечує утримання в готовому продукті 0,05-0,2 % сульфату амонію і 0,3-0,5 %  $P_2O_5$ .

Після нейтралізації надлишкової  $HNO_3$  в розчині аміачної селітри з апаратів ВТН і введення в донейтралізаторі 4 сірчаної та фосфорної кислот, розчин проходить контрольний донейтралізатор 5 (куди аміак автоматично подається тільки в разі проскакування кислоти з донейтралізатора 4) і надходить в випарний апарат 6. Верхня частина випарного апарату 6 забезпечена двома сітчастими промивними тарілками, на які подають паровий конденсат, відмивають ППС з випарного апарату від аміачної селітри. Розчин селітри з випарного апарату 6, пройшовши гідрозатвор-донейтралізатор 9 і фільтр 10, надходить в бак 11, звідки його занурювальним насосом 12 по трубопроводу з антидетонаційною насадкою подають в напірний бак 15, а потім до грануляторів віброакустичного 16 або монодисперсного 17. Безпека вузла перекачування плаву забезпечується системою автоматичної підтримки температури плаву до 190 °С при його упарюванні в випарному апараті, контролем та регулюванням середовища плаву після донейтралізатора 9 (в межах 0,1-0,5 г/л  $NH_3$ ), контролем температури плаву в баку 11, корпусі насоса 12 і напірному трубопроводі. При відхиленні регламентних параметрів процесу перекачування плаву автоматично припиняється, а плав в баках 11 і випарному апараті 6 при підвищенні температури розбавляють конденсатом.

Плав гранулюють в прямокутній металевій вежі 20. Висота польоту гранул 55 м забезпечує кристалізацію і охолодження гранул діаметром 2-3 мм до 90-120 °С при зустрічному потоці повітря влітку до 500 тис.  $m^3/год$  і взимку до 300-400 тис.  $m^3/год$ . У нижній частині башти розташовані

приймальні конуса, з яких гранули стрічковим конвеєром 21 направляють в апарат охолодження киплячого шару (КШ) 22.

Апарат охолодження КШ розділений на три секції з автономної подачею повітря під кожну секцію решітки киплячого шару. У головній його частині є вбудований гуркіт (рухливе сито), на якому відсіваються грудки селітри, що утворилися внаслідок порушення режиму роботи грануляторів. Грудки направляють на розчинення. Повітря, що подається в секції апарату охолодження вентиляторами 23, підігривають в апараті 24 за рахунок теплоти сокової пари з апаратів ВТН. Підігрів робиться при вологості атмосферного повітря вище 60 % (це зменшує відносну вологість повітря), та в зимовий час, щоб уникнути різкого охолодження гранул.

Гранули аміачної селітри послідовно проходять одну, дві або три секції апарату охолодження в залежності від навантаження агрегату і температури атмосферного повітря. Рекомендована температура охолодження гранульованого продукту в зимовий час – нижче 27 °С, влітку до 40-50 °С.

Кількість повітря, що подається в кожну секцію, 75-80 тис. м<sup>3</sup>/год. Відпрацьоване повітря із секцій апарату при температурі 45-60 °С, що містить до 0,52 г/м<sup>3</sup> пилу аміачної селітри, направляють в грануляційну вежу, де він змішується з атмосферним повітрям і надходить на промивання в промивний скруббер 18.

Охолоджений продукт направляють на склад або на обробку ПАР (диспергатором НФ), а потім на відвантаження навалом або на упаковку в мішки. Обробку диспергатором НФ ведуть в полуму апараті 27 з форсункою – обприскують вертикальний потік гранулі. Якість обробки гранульованого продукту в усіх застосовуваних апаратах задовольняє вимогу ГОСТ 2-85.

## Апарат ВТН

Апарат ВТН призначений для отримання розчину аміачної селітри шляхом нейтралізації 56-58 % азотної кислоти газоподібним аміаком з використанням теплоти реакції для часткового випаровування води з розчину. Вертикальний циліндричний апарат складається з двох частин - реакційної і сепараційної, виконаний з нержавіючої сталі марок 03X18H11, 12X18H10T.

Реакційна частина забезпечує час перебування реагентів в реакційній зоні 0,5-1 с. У нижній частині реакційна склянка (рос. стакан) має отвори загальною площею 1,5 м<sup>2</sup>. Вище отворів розміщений кільцевий барботер газоподібного аміаку, який має 6650 отворів діаметром 3 мм. Швидкість аміаку в отворах барботеру 30-50 м/с. В апаратах ВТН вище барботера азотної кислоти (відстань між барботерами 600 мм) з рівномірно розташованими отворами в нижній частині кільця. Діаметр отворів 1.5 мм, загальна їх кількість 2150, що забезпечує швидкість витікання кислоти з отворів 2-3 м/с; барботери газоподібного аміаку і азотної кислоти виконані з титану. У нових апаратах ВТН змінені конструкція і розташування барботерів: аміачний барботер виконаний у вигляді шести ліхтарів, верхня конічна частина яких перфорована. Така конструкція дозволяє вільно замінювати барботери; крім того, поліпшується розподіл аміаку, зменшується забрудненість сокової пари домішками аміачної селітри і кислоти.

На рисунку 18.2 зображений апарат ВТН з новими розподільниками аміаку і кислоти. Верхня частина реакційної склянки закінчується дифузором 4, що забезпечує поступове наростання швидкості на виході із стакану, тим самим запобігаючи виникненню гідроударів великих мас парорідинної суміші. Виведення парорідинної суміші виконується через завихрювач 5 з висотою щілини 70 мм, занурений на 200 мм в розчин.

Верхня частина апарату являє собою промивач з ковпачковими тарілками (ОСТ 26-01-309-71), що мають 180 ковпачків діаметром 150 мм з вільним перетином 1,37 м. Діаметр апарату 3600 мм забезпечує швидкість пару не вище 0,7 м/с при максимально допустимих навантаженнях на апарат.

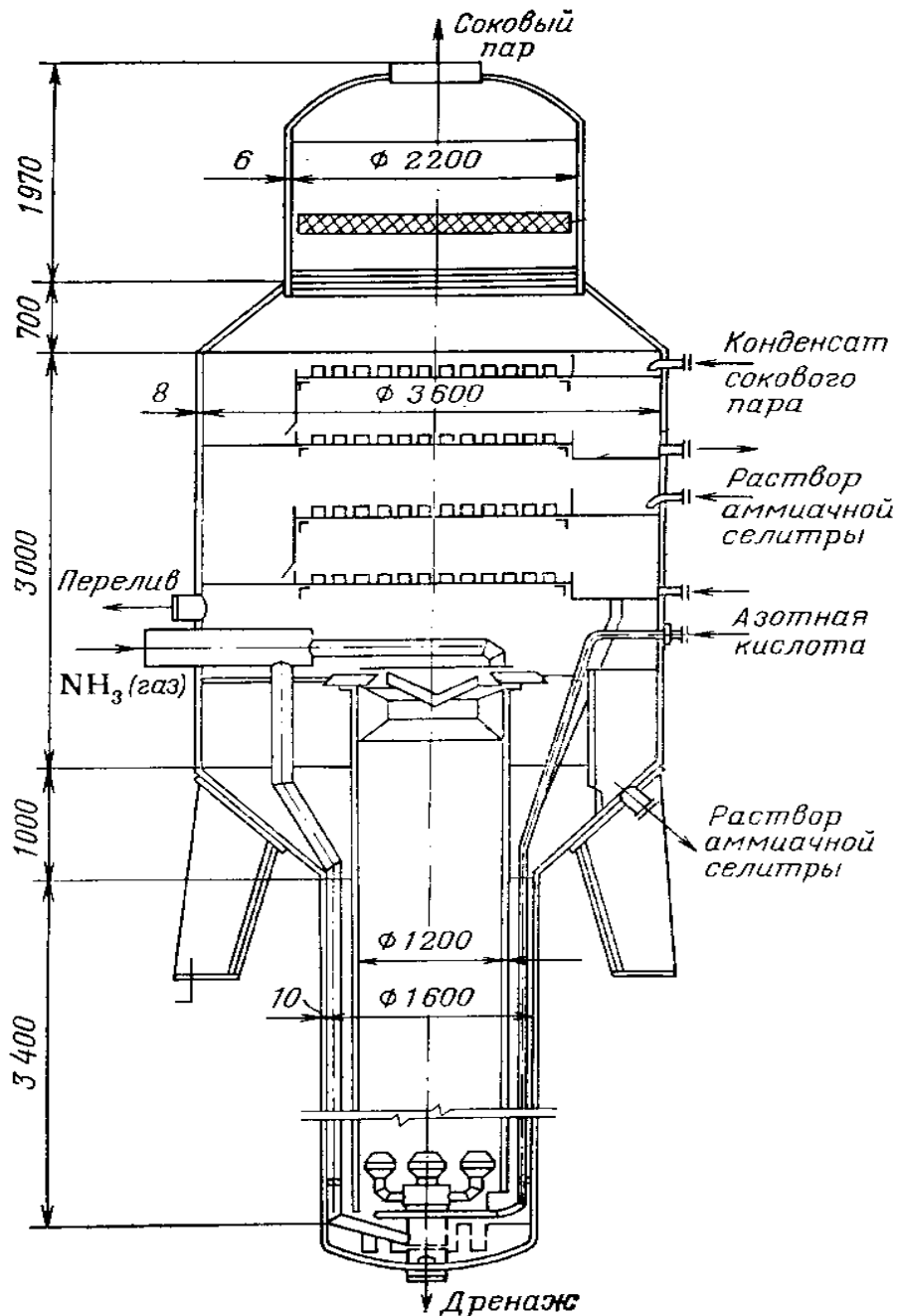


Рисунок 18.2 – Апарат ВТН з новими розподілювачами аміаку та кислоти [5, 12].

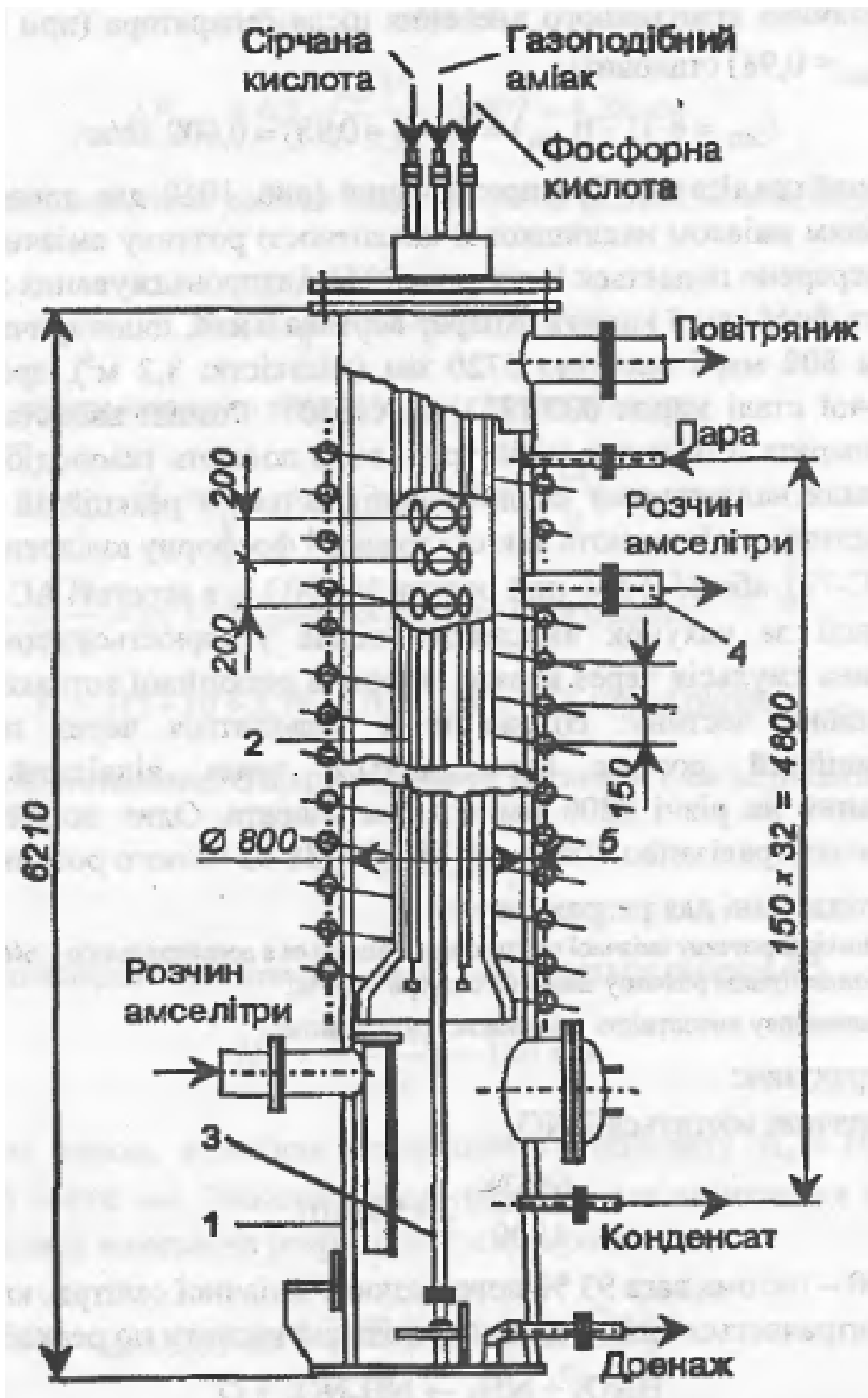
Конструкція промивної частини передбачає створення двох контурів зрошування: верхні дві тарілки зрошуються конденсатом сокової пари від  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  і  $\text{HNO}_3$ ; на нижніх двох тарілках, на які подають кислий 20-25 % розчин аміачної селітри, уловлюється газоподібний аміак з реакційної частини, а також відбувається деяке упарювання розчину перед його зливом в реакційну частину апарату. У перших апаратах ВТН були встановлені сітчасті тарілки, потім вони були замінені ковпачковими, що забезпечують кращу очищення сокового пара в великому діапазоні навантажень.

На виході з сепараційної частини сокова пара проходить через сітчастий відбійник діаметром 2000 мм з вільним перетином 97%. Як правило, у вихідному розчині підтримують невеликий надлишок азотної кислоти (до 2-3 г/л), оскільки стабільно зберігати стехіометричне співвідношення  $\text{HNO}_3$  і  $\text{NH}_3$  на вході в ВТН практично неможливо. Стабільність надлишку азотної кислоти автоматично підтримують за допомогою рН-метра, доданого в схему автоматичного дозування азотної кислоти.

### Донейтралізатор

Донейтралізатор (рисунок 18.3) служить для нейтралізації газоподібним аміаком надлишкової кислотності розчину аміачної селітри, безперервно надходить з апарату ВТН, і вводяться в якості добавки суміші сірчаної і фосфорної кислот.

Апарат вертикальний, циліндричної форми, виконаний з нержавіючої сталі марок 03X18H11, 12X18H10T (0,12 % карбону, 18 % хрому, 10 % нікелю, до 2 % титану). Розчин вводять в нижню частину апарату по центральній трубі. Вниз подають газоподібний аміак; нейтралізація відбувається в реакційній вставці, в нижню частину якої подають також сірчану і фосфорну кислоти.



1 – корпус; 2 – реакційна частина; 3 – барботер газоподібного аміаку;  
4 – зливна труба; 5 – теплообмінник

Рисунок 18.3 – Донейтралізатор [5, 12].

При нейтралізації за рахунок теплоти, що виділяється, утворюється невелика кількість сокової пари. Паро-рідинна емульсія через верхні отвори із реакційної вставки виходить в сепараційну частину; сокова пара відводиться через повітряник (рос. воздушник); нейтралізований розчин переливається через вивідний штуцер.

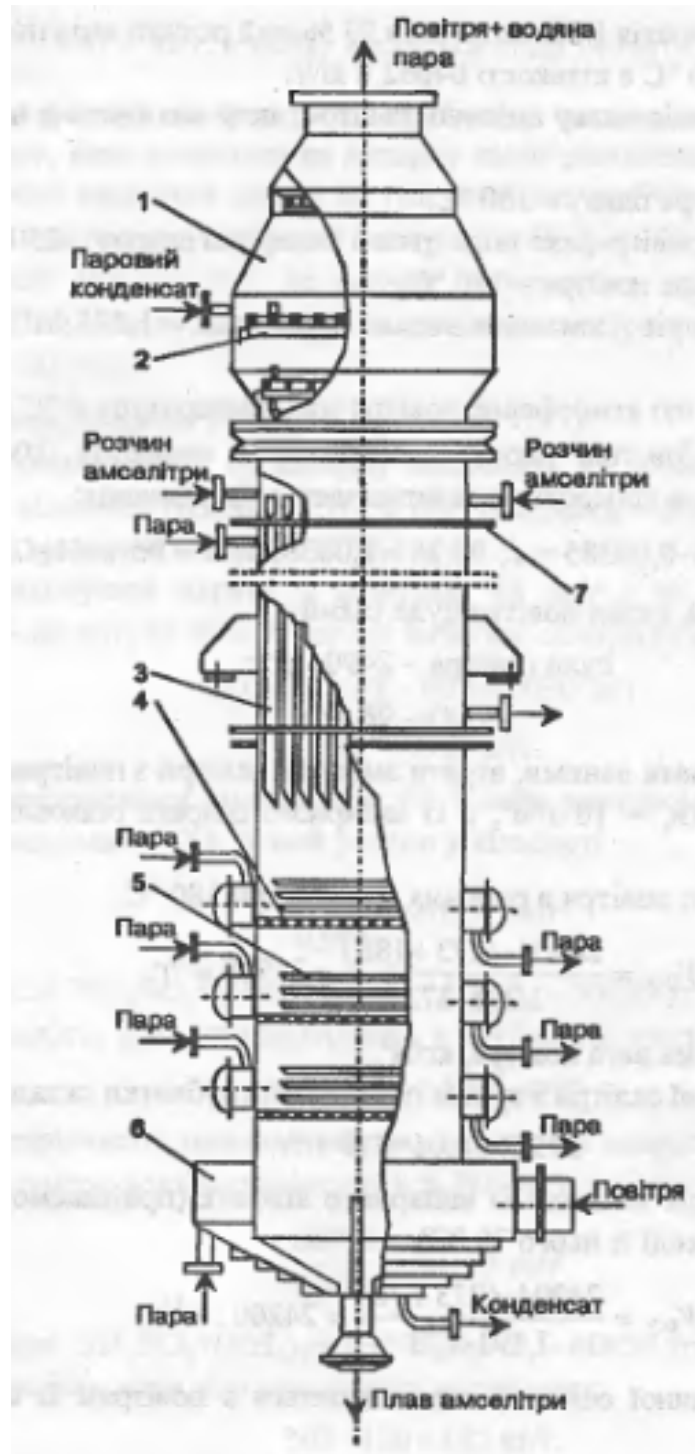
### Випарний апарат

Випарний апарат наведено на рисунку 18.4.

Упарювання розчину  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  до стану плаву концентрацією не менше 99,7 % здійснюється під тиском, близьким до атмосферного, за допомогою насиченої пари  $P = 1,2-1,4$  МПа і протитечійним продуванням гарячим повітрям у випарному апараті.

Гріюча пара подається в міжтрубний простір кожухотрубної частини апарату і в змійовики на сітчастих тарілках та забезпечує підведення теплоти, необхідної для випаровування води з розчину. Гаряче повітря, що продувається через сітчасті тарілки і трубки апарату, дозволяє здійснити процес масообміну. Останній забезпечується шляхом відведення водяної пари з розчину аміачної селітри в потік сухого повітря, що проходить по трубках. Попередній підігрів повітря до температури процесу в апараті дозволяє уникати істотне тепловідведення від плівки розчину, що випаровується, до повітря, що продувають. Пароповітряна суміш, яка містить домішки  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  і  $\text{NH}_3$ , що виходить з випарного апарату, надходить в промивач пароповітряної суміші. Тут на 3-х сітчастих тарілках відбувається промивання пароповітряної суміші закисленим розчином  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , що надходять із скрубера. Кислота, що міститься у зрошувальному розчині, взаємодіє з  $\text{NH}_3$  в пароповітряній суміші. На тарілки промивної частини подається паровий конденсат в кількості, необхідній для утворення на тарілках 60 % розчину  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  і охолодження пароповітряної суміші. Зрошувальний розчин знижує температуру

пароповітряної суміші перед фільтруючими елементами, що повинна бути не вище 105-110 °С.



1 – промивач; 2 – сітчаста тарілка; 3 – трубочка; 4 – промивна тарілка; 5 – змійовик; 6 – кільцевий колектор повітря; 7 – трубна дошка з відокремлювачем рідини.

Рисунок 18.4 – Випарний апарат [5, 16].

Після тарілок розчин  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  направляється в бак. Остаточне очищення пароповітряної суміші відбувається на фільтруючих елементах, розташованих вище тарілок. Після промивання, пароповітряна суміш змішується з соковим паром з апарату ВТН і направляється в промивний скруббер. Розчин  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , що надходить у випарний апарат, рівномірно розподіляється на верхній трубній решітці по внутрішній поверхні трубок теплообмінної частини апарату. У нижню частину апарату нагнітачем подається повітря, нагріте до 175-190 °С в підігрівачі повітря. Повітря, проходячи вгору через нижні тарілки і по трубках випарного апарату, вступає в контакт з розчином на упарювання. Розчин, стікаючи по трубках теплообмінної частини апарату, концентрується приблизно до 99-99,5%, після чого потрапляє в нижню частину апарату, де проходить послідовно через три провальні тарілки (на тарілках є змійовики), при цьому упарюють до масової частки  $\text{H}_2\text{O}$  не більше 0,3 %. Температура плаву, що виходить з випарного апарату, 175-186 °С.

### Грануляційна башта

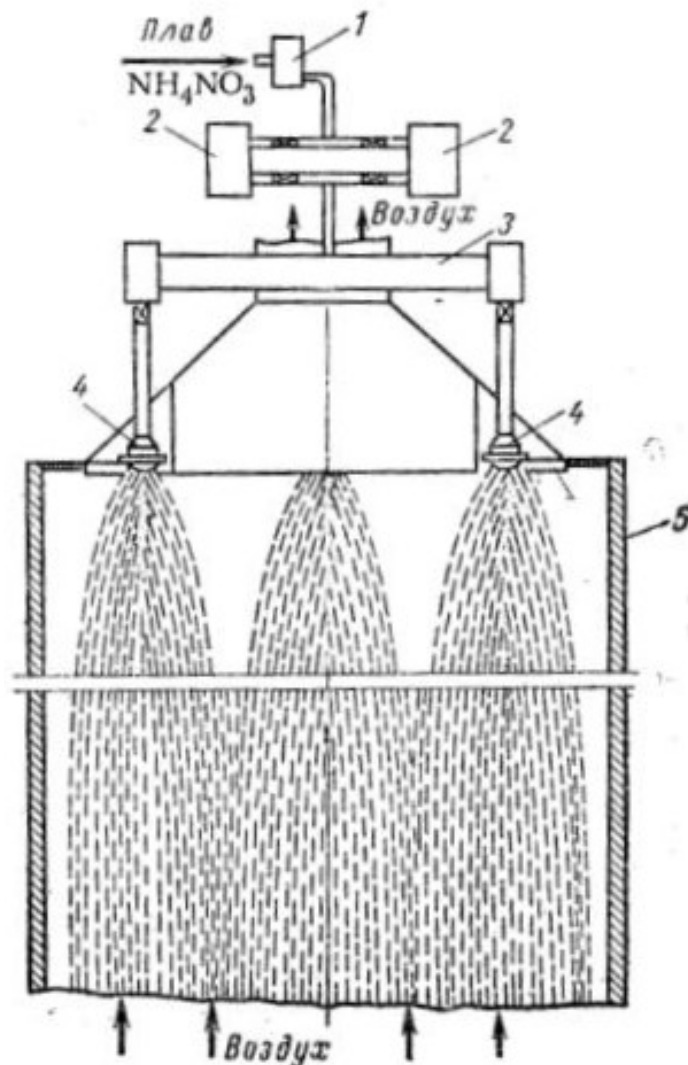
Процес гранулювання (кристалізації) аміачної селітри проводять в спеціальних апаратах – грануляторах (рисунок 18.5), тип яких визначається обраним процесом. Аміачна селітра належить до числа добрив, що добре кристалізуються, тому її плав вже при невеликому охолодженні швидко твердне.

В даний час існує три основні технологічні методи грануляції твердих речовин з розплавів:

1. Розбрикування крапель розплавів за допомогою різноманітних пристроїв в об'ємі грануляційної башти, де далі відбувається затвердіння крапель та охолодження гранул, що утворились, при їх вільному падінні.
2. Охолодження гранул, що утворились, в умовах киплячого шару.

Основним промисловим методом гранулювання аміачної селітри є гранулювання її висококонцентрованого плаву в грануляційних баштах. Найбільше розповсюдження до недавнього часу мали залізобетонні башти циліндричної форми діаметром 12 м, висотою 80-85 м (схема АС-67).

Всі основні апарати розміщуються на башті: апарат ВТН на відмітці 59,3 м, промивний скруббер на відмітці 71,3 м, випарний апарат – між 53,3 і 59,3 м. Вважається, що баштове гранулювання при продуктивності вище 400 т/добу є найбільш дешевим, простим та надійним, максимальні продуктивності сягають 2000 т/добу.



1 – буферний бак; 2 – фільтри плаву; 3 – колектор-розподілювач плаву;  
4 – гранулятори; 5 – корпус грануляційної башти

Рисунок 18.5 – Принципова схема процесу гранулювання [5, 17].

Початковою стадією в цьому процесі є утворення з маси розплаву окремих крапель в грануляторах різної конструкції. Довжина струменя розплаву селітри, що витікає з отворів в грануляторі (діаметр 0,9-1,1 мм) зі швидкістю 4-7 м/с до точки її розпаду на окремі краплі, складає 10-20 см. В нижній частині цих башт є металеві конуси, через які поступає повітря для охолодження гранул, які падають. На самому нижньому перетині кінцевої частини розташовуються охолоджувачі киплячого шару.

Висококонцентрований плав (99,5-99,8 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) при температурі 175-180 °С з випарного апарату поступає в буферний бак, фільтрується в фільтрах 2 від механічних забруднень, потім потрапляє в колектор-розподільувач плаву 3, а потім безпосередньо в грануляторі 4, які розбризкують плав у вигляді струменів, що розпадаються на окремі краплі. Під час польоту назустріч охолоджуючому їх потоку повітря краплі кристалізуються та охолоджуються до температури 125-90 °С (в залежності від пори року та середніх розмірів гранул), після чого вони додатково охолоджуються в киплячому шарі чи в барабані, що обертається (на схемі не показано). Охолоджуюче повітря виводиться з верхньої частини башти. Оскільки через робочі отвори грануляторів, які мають досить малі розміри ( близько 1 мм ) при безперервній роботі проходить великий об'єм плаву, то навіть невеликий вміст в ньому частинок забруднень може призвести до забивання отворів та зміні траєкторій струменів. Саме тому велике значення має фільтрування плаву.

Основним промисловим методом гранулювання аміачної селітри є гранулювання її висококонцентрованого плаву в грануляційних баштах. Найбільше розповсюдження до недавнього часу мали залізобетонні башти циліндричної форми діаметром 16 та 12 м, висотою 70-75 м (агрегат АС-67, рисунок 18.6). Вважається, що баштове гранулювання при продуктивності вище 400 т/добу є найбільш дешевим, простим та надійним, максимальні продуктивності сягають 2000 т/добу.

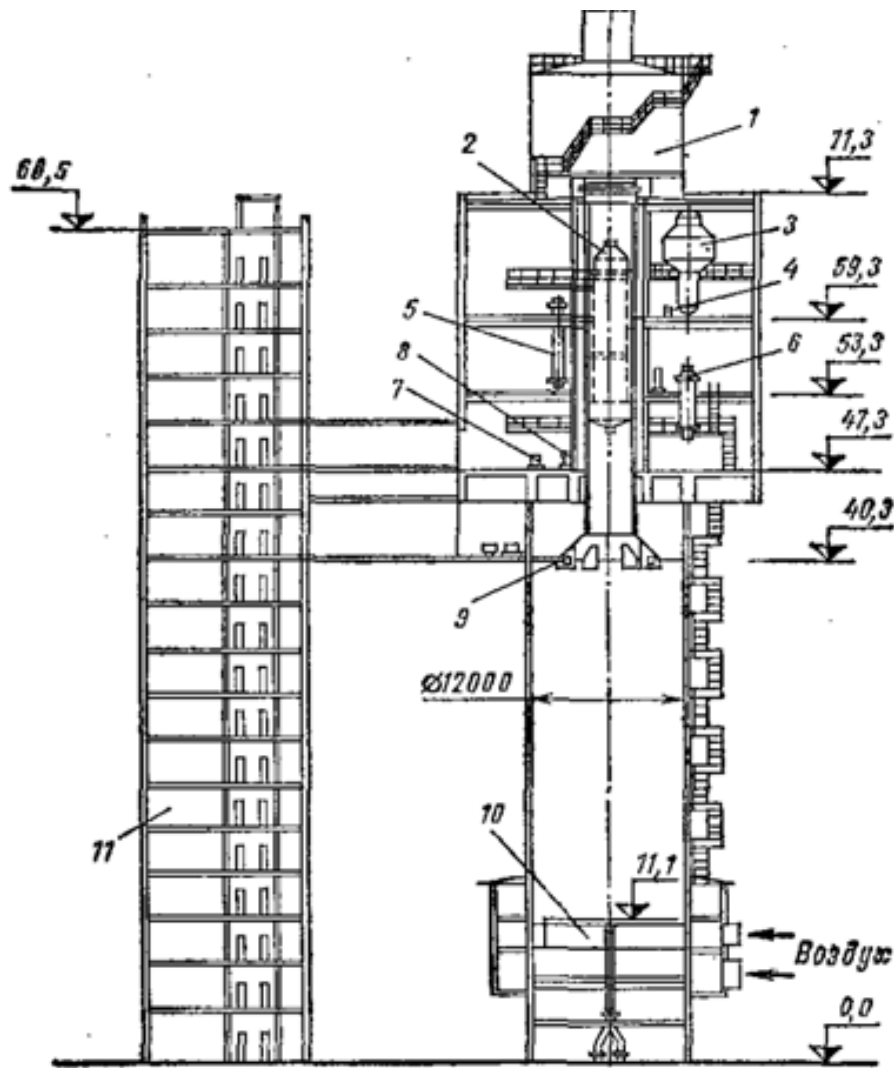


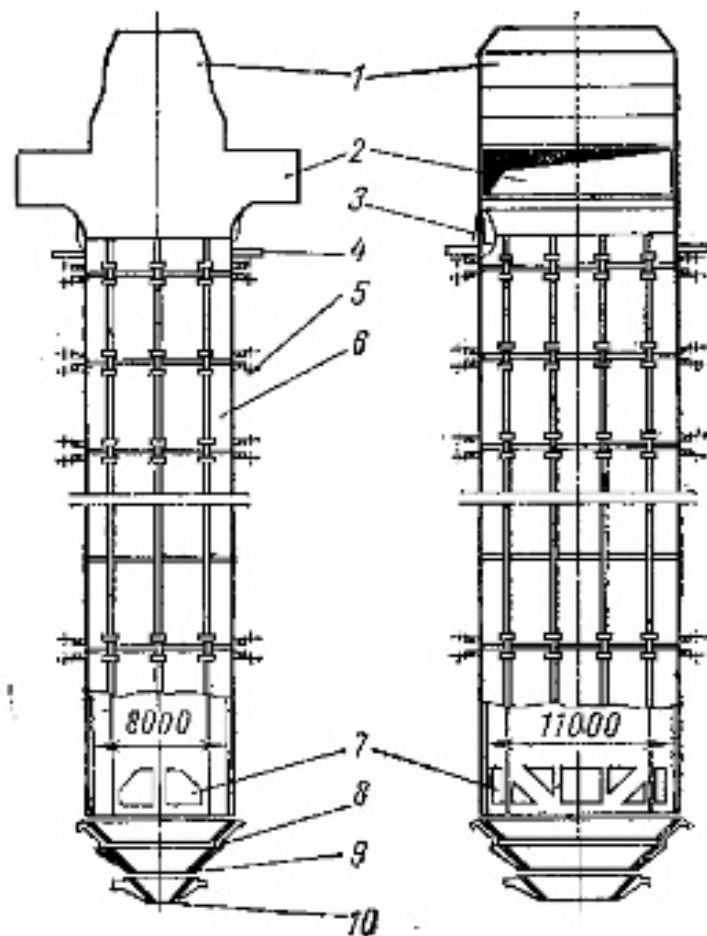
Рис. II-70. Схема компоновки оборудования в агрегате АС-67:

1 — промывной скруббер; 2 — выпарной аппарат; 3 — аппарат ИТН; 4 — гидрозатвор; 5 — подогреватель азотной кислоты; 6 — подогреватель воздуха; 7 — фильтр плава; 8 — гидрозатвор-донейтрализатор; 9 — грануляторы; 10 — аппарат КС; 11 — коммуникационная башня.

Рисунок 18.6 – Схема компоновки обладнання в агрегаті АС-67 [5, 16].

Сучасна башта (агрегат АС-67, рисунок 18.7) складається з трьох частин: верхньої частини 1, корпусу 6, нижнього конусу 8. Верхня частина 1 має складну конфігурацію. В поперечному розрізі стеля 1 має форму трапеції. Зверху у люках встановлюють 6 лійкових грануляторів, а на стінках зі схилом 20 монодисперсних грануляторів (конструкцію грануляторів дивись у навчальному посібнику). Стеля виконана із сталі марки 08Х22Н6Т.

Цільний металевий корпус 6 (сталь 08Х17Т), являє собою вертикальний короб прямокутного січення, зі скошеними кутами. З верхньою частиною башти з'єднується за допомогою фартуха 3. Корпус підвішується на опорних лапах 4. Грануляційна башта зображена на рисунку 18.6. На відмітках 45,2; 40,2; 35,2; 30,2; 25,2 та 15,8 м корпус має додаткові кріплення у вигляді розтяжок 5. Корпус на відмітці 55 м за допомогою повітроводу 2 з'єднується з промивним скруббером.



1 – стеля башти; 2 – повітровід до промивного скрубера; 3 – фартух; 4 – опорна лапа; 5 – розтяжка; 6 – корпус; 7 – вікна для введення повітря; 8 – конус; 9 – стрічка з термостійкої резини; 10 – отвір для вивантаження

Рисунок 18.7 – Грануляційна башта [5, 16].

В схемі АС-72 все обладнання розміщено в об'ємі етажерки на відмітці не вище 16 м – рисунок 18.8. Подача розплаву на верх грануляційної башти (близько 70 м) реалізується спеціальними насосами. Розміщення

обладнання внизу дозволило більш легку економічну металеву конструкцію – рисунок 18.7. Монтаж такої башти вимагає набагато менше часу ніж її виготовлення з монолітного залізобетону.

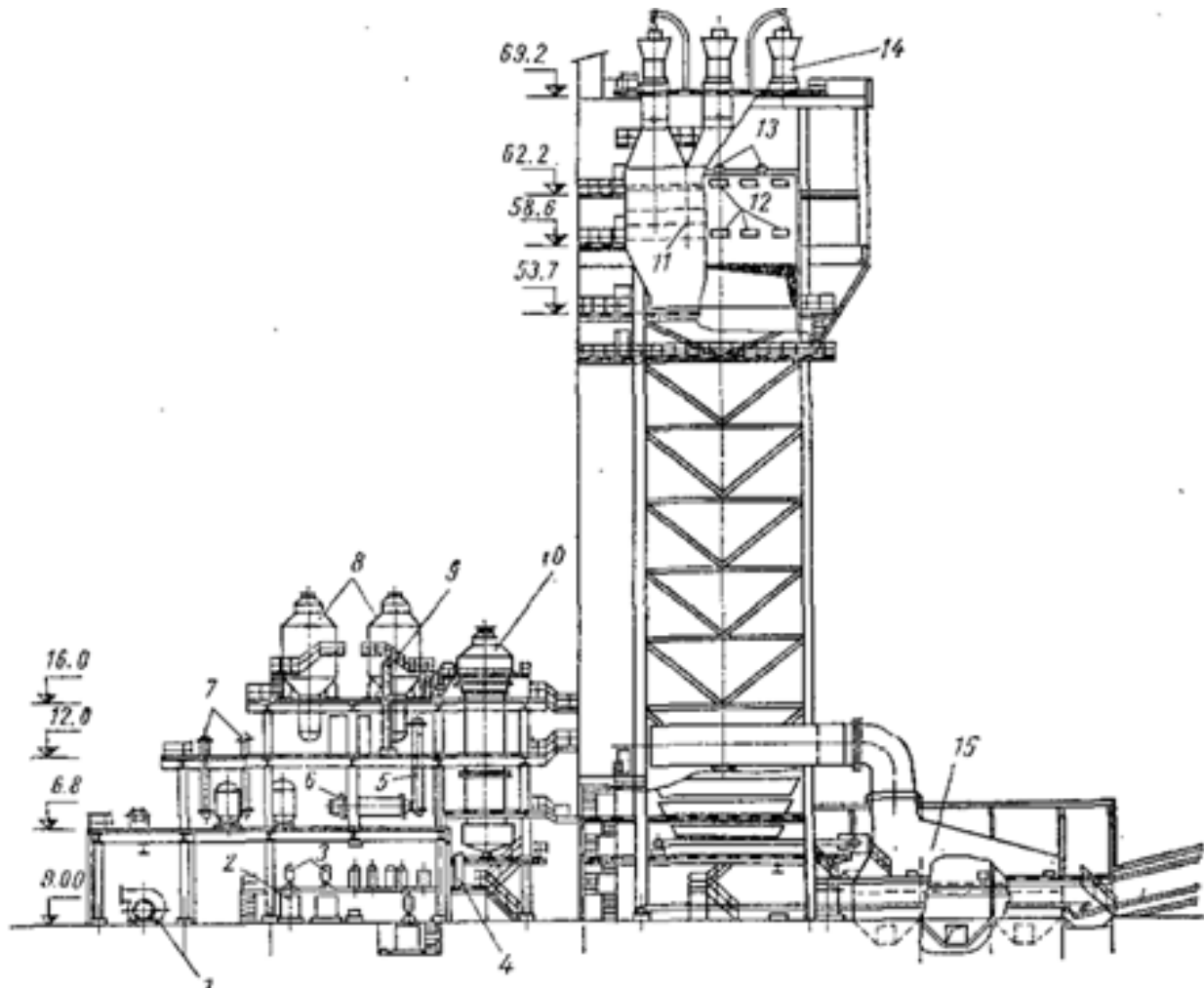


Рис. П-73. Схема компоновки оборудования в агрегате АС-72:

1 – воздуходувка; 2 – бак для плава; 3 – насос для плава; 4 – гидрозатвор-донецитризатор; 5 – подогреватель аммиака; 6 – подогреватель воздуха; 7 – подогреватель азотной кислоты; 8 – аппарат ИТН; 9 – донецитризатор; 10 – выпарной аппарат; 11 – промывной скруббер; 12 – монодисперсный гранулятор; 13 – акустический гранулятор; 14 – осевой вентилятор; 15 – аппарат КС.

Рисунок 18.8 – Схема компоновки обладнання в агрегаті АС-72 [5, 17].

## Лекція 19. Синтез карбаміду

*Фізико-хімічне обґрунтування апаратурного оформлення і технологічної схеми виробництва карбаміду. Реакції синтезу карбаміду. Обґрунтування високого тиску. Схеми синтезу з рециклом повним і частковим – порівняння, недоліки і переваги. Конструкція і принцип дії колони синтезу карбаміду. Особливості стрипінг – процесу.*

Карбамід є важливим продуктом основної хімічної промисловості. Його широко застосовують в сільському господарстві як концентроване мінеральне добриво, а також в тваринництві як білкову добавку до кормів.

Також карбамід використовують:

- у виробництві лаків, клеїв, полімерів, формальдегідів;
- у фармацевтичній, текстильній, нафтовій, паперовій області;
- у виробництві вибухових речовин.

Карбамід – висококонцентроване азотне добриво, де вміст азоту не менше 46 %, що більше, ніж у амселітри (35 %). Карбамід є одним із найменш гігроскопічних азотних добрив. Злежуваність карбаміду є набагато меншою, ніж, наприклад, нітрату амонію.

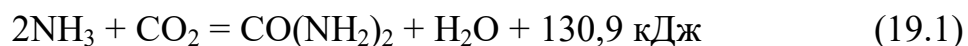
Карбамід (сечовина) є амідом карбамінової кислоти і представляє собою кристалічну речовину без кольору й запаху, кристалізується з розчинів у вигляді тонких голок або ромбічних призм. Має білий або жовтуватий колір.

Насипна щільність карбаміду (гранульованого) – 678-736 кг/м<sup>3</sup>. При 120-130 °С карбамід сублімується без розкладання, при 160-190 °С з утворенням ціанату амонію. Карбамід гігроскопічний і добре розчиняється у воді. Карбамід повинен відповідати вимогам і нормам «Карбамід. Технічні умови ГОСТ 2081-92», який виготовляється для потреб народного господарства і для постачання на експорт. Виробництво карбаміду під тиском до 20 МПа є більш складним в порівнянні з амселітрою, але

сировиною для його синтезу є  $\text{CO}_2$  і  $\text{NH}_3$  – продукція цеху синтезу аміаку. А для виробництва амселітри потрібно будувати також цех нітратної кислоти. З екологічної точки зору важливим є те, що переробляється вуглекислий газ – побічний продукт виробництва аміаку, який на деяких заводах викидається в атмосферу.

#### Хімізм і теоретичні основи синтезу карбаміду

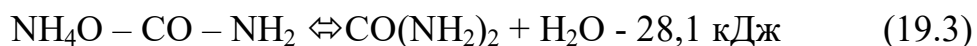
Сучасний метод отримання карбаміду базується на реакції А.Б. Базарова, яка відкрита їм в 1868 році:



Синтез здійснюється у дві стадії. Спочатку з газу – оксиду вуглецю (IV) і рідкого аміаку отримують рідкий карбамат амонію (реакція конденсації):



В книжках іноді пишуть формулу карбамата як  $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ . Потім відбувається його дегідратація (всі компоненти у рідкому стані):



Ступінь перетворення оксиду вуглецю (IV) у карбамід залежить від температури, тиску, співвідношення компонентів реакції, тривалості процесу та деяких інших факторів.

Реакція утворення карбамату амонію (19.2) проходить **швидко** й практично до кінця. Реакція ж дегідратації карбамату амонію зворотна і повільна, тому визначає вихід карбаміду. Підвищення температури сприяє протіканню реакції дегідратації, проте при цьому може відбутись розкладання карбамату амонію до  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$ .



Перетворення карбамату амонію в карбамід відбувається в рідкій фазі. Через це процес синтезу ведеться при високих значеннях температури й тиску. Зону температур і тиску, при яких карбамід перебуває в рідкій фазі,

видно на діаграмі стану трифазної системи  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-}(\text{CO}_2+\text{NH}_3)$  (рис. 19.1) – чим вище тиск, тим **ширше температурний інтервал існування рідкої фази**. Ось чому тиск має бути більше 10 МПа.

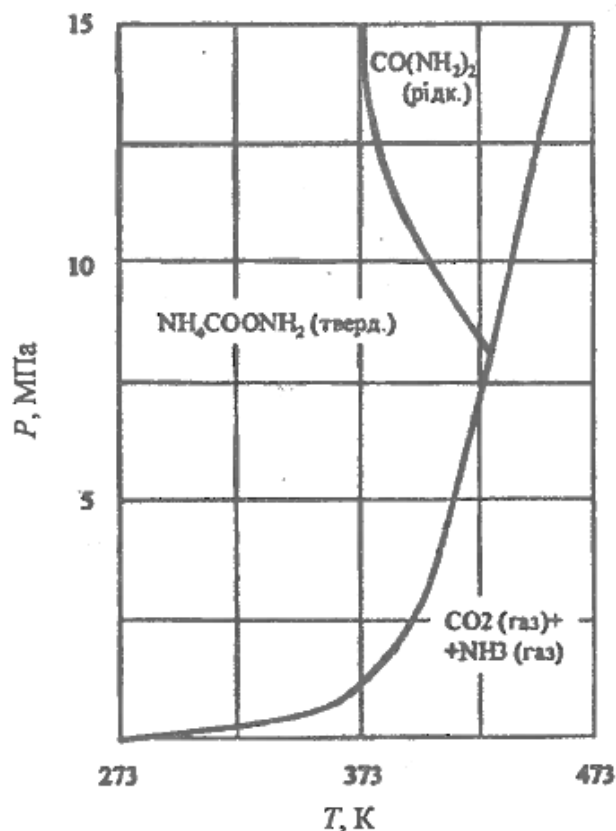


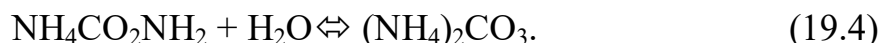
Рисунок 19.1 – Діаграма стану трифазної системи [5, 16].

Великий вплив на вихід карбаміду має співвідношення компонентів реакції (табл. 19.1).

Таблиця 19.1 – Вихід карбаміду по  $\text{CO}_2$  в залежності від температури, тиску й молярного співвідношення компонентів реакції

Тиск, МПа	Темпе- ратура, К	Склад плаву, % (мас)				Співвід- ношення $\text{NH}_3:\text{CO}_2$	Рівноважний вихід $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , %
		$\text{NH}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{H}_2\text{O}$		
18,5	460	24	19	41	16	2,5	60,5
20,9	460	33	14	40	13	2,7	63,7
25,8	460	41	10	36	13	4,3	73,1

При взаємодії аміаку з оксидом вуглецю (IV) у водному середовищі, крім карбамату амонію й карбаміду, отримується карбонат і гідрокарбонат амонію. У розчинах карбамат амонію також може перетворюватися в карбонат амонію:



Залежність виходу карбаміду від температури й тривалості нагрівання карбамату амонію приведено на рисунку 19.2.



1 — 200; 2 — 180; 3 — 160; 4 — 140 °C

Рисунок 19.2 – Залежність виходу карбаміду із карбамату амонію від тривалості процесу та температури [5, 16].

Швидкість утворення і вихід карбаміду тим більше, чим вище температура. Вище 180 °C криві виходів проходять через максимум – при подальшому збільшенні тривалості нагрівання реакційної маси ступінь конверсії карбамату в карбамід зменшується. Це пояснюється, по-перше, тим, що при підвищенні температури зростає не тільки швидкість перетворення карбамату амонію в карбамід, але і швидкість його розкладання на  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$ , а, по-друге, посиленням ролі побічних реакцій.

Аналіз таблиці 19.1 і рисунку 19.2 показує неможливість повного перетворення вихідних реагентів у продукти, що обумовлює необхідність організації циклічної схеми виробництва.

Вода, яка виділяється в процесі синтезу карбаміду, знижує температуру плавлення карбамату амонію і служить автокаталізатором, значно збільшуючи швидкість реакцій. Але в міру накопичення в плаві декількох відсотків води, вона починає сповільнювати швидкість реакції утворення  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Концентрація карбаміду в плаві теоретично становить 76,8 %.

При синтезі карбаміду доцільно застосовувати молярні співвідношення  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  до 4-х (проти 2-х за стехіометричним рівнянням). Надлишок аміаку приводить до підвищення ступеня конверсії карбамату амонію завдяки зв'язуванню реакційної води – при цьому відбувається зсув рівноваги реакції (3). Це також сприяє зниженню корозійної дії плаву, яка викликана дією сильного окисника –  $\text{CO}_2$ . Інші параметри процесу визначають, виходячи з техніко-економічних показників виробництва (тиск 13-21 МПа, температура 433-473 К). При зазначених умовах та часу синтезу 50-60 хв вихід карбаміду становить 54-65 %.

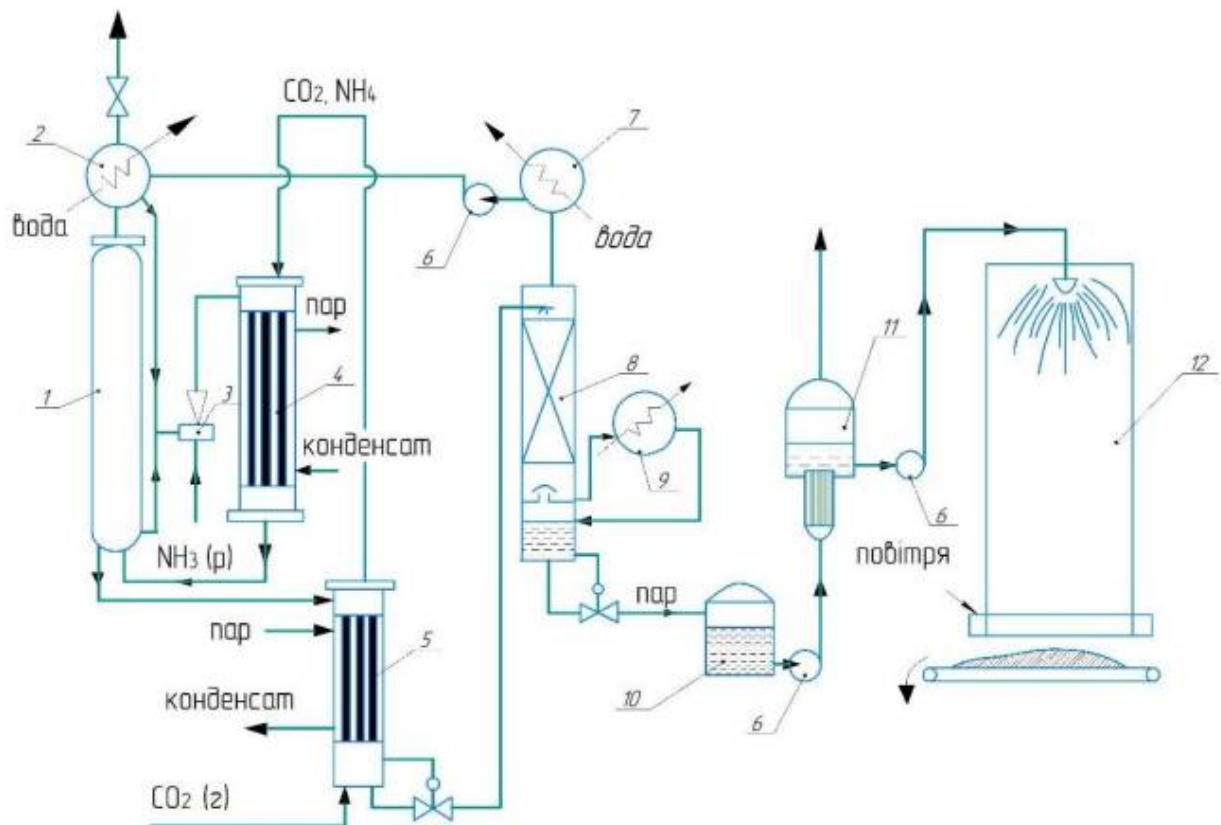
Для повного використання  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$  при виробництві карбаміду застосовують циклічні схеми. Процес синтезу карбаміду складається із стадій синтезу і дегідратації утвореного карбамату амонію. Оскільки стадія дегідратації зворотна, то продукти реакції завжди містять карбамід, карбамат амонію, надлишковий аміак і воду.

Розкладання карбамату, що не перетворився на карбамід, здійснюється дроселюванням і підігрівом плаву – умови перебігу реакції (19.2) у зворотному напрямку. При цьому карбамат амонію розкладається на вихідні речовини, які з надлишковим аміаком і водяною парою відганяються в газову фазу. Для повернення надлишкового аміаку в цикл синтезу запропонована двоступенева дистиляція плаву з відгонкою на першій ступені до 80 % надлишкового аміаку і розкладанням карбамату амонію на першій і другій ступені з поглинанням газоподібних аміаку і оксиду вуглецю (IV) водою. Утворений розчин вуглеамонійних солей

(ВАС) повертається в цикл синтезу. Двоступінчата дистиляція і рецикл водного розчину ВАС лежать в основі існуючих в даний час процесів синтезу карбаміду з повним або частковим рециклом. Як метод боротьби з корозією застосовують футеровку основних апаратів нержавіючою сталлю.

Сучасний метод виробництва карбаміду передбачає заміну першої ступені дистиляції (ректифікації) на апарат стріпінгу (продувна колона), в який подається  $\text{CO}_2$ , що виносить надлишковий аміак. Також у цьому апараті відбувається часткове розкладання карбамату.

Складний процес синтезу карбаміду для кращого розуміння представлено спрощено на рисунку 19.3.



1 – колона синтезу; 2 – скруббер високого тиску; 3 – інжектор; 4 – конденсатор високого тиску; 5 – видувна колона; 6 – насоси; 7 – конденсатор низького тиску; 8 – ректифікаційна колона низького тиску; 9 – підігрівач; 10 – збірник; 11 – випарний апарат; 12 – грануляційна вежа.

Рисунок 19.3 – Спрощена принципова схема синтезу карбаміду (стріпінг-процес) [5].

У ній можна виділити вузол високого тиску, вузол низького тиску і систему грануляції. Водний розчин карбамату амонію і вуглеамонійних солей, а також аміак і двооксид вуглецю надходять в нижню частину колони синтезу 1 з конденсатору високого тиску 4. У колоні синтезу при температурі 170-190 °С і тиску 13-15 МПа закінчується утворення карбамату і протікає повільна реакція синтезу карбаміду – час перебування порядку 1 години. Витрата реагентів підбирають таким чином, щоб в реакторі молярне відношення  $\text{NH}_3$ :  $\text{CO}_2$  становила 2,8-2,9. Рідка реакційна суміш з колони синтезу карбаміду надходить в продувну колону 5 (стрипінг-апарат), де стікає по трубках вниз. Протитечею до плаву подають стиснений в компресорі до тиску 13-15 МПа двооксид вуглецю, до якого для пасивації поверхні металу і зменшення корозії обладнання додають повітря в кількості, що забезпечує в суміші концентрацію кисню 0,5-0,8 %. Продувна колона обігрівается водяною парою, що подається у міжтрубний простір. Парогазова суміш з колони 5, що містить свіжий двооксид вуглецю, надходить в трубний простір конденсатору високого тиску 4. У нього ж вводять рідкий аміак. Він одночасно служить робочим потоком в інжекторі 3 (інжектор – це не машина, а пристрій – апарат, що забезпечує переміщення рідкого потоку), що подає в конденсатор розчин вуглеамонійних солей з скрубера високого тиску 2 і при необхідності частину плаву з колони синтезу. В конденсаторі 4 утворюється карбамат за реакцією (19.2), тобто конденсатор є форреактором синтезу карбаміду – продукт реакції направляють у колону синтезу 1. Реакція є швидкою, тому розміри апарату відносно не великі – час перебування дорівнює кільком хвилинам. Теплоту реакції використовують для отримання водяної пари. З верхньої частини колони синтезу 1 безперервно виходять гази, що не вступили в реакцію, які надходять в скрубера високого тиску 2, в якому велика частина їх конденсується за рахунок водяного охолодження, утворюючи водний розчин карбамату і вуглеамонійних солей. Водний

розчин карбаміду, що виходить з продувної колони 5, містить 4-5 % карбамату. Для остаточного його розкладання розчин дроселюють до тиску 0,3-0,6 МПа і потім направляють у верхню частину колони ректифікації низького тиску 8. Рідка фаза стікає в колоні вниз по насадці протитоком до парогазової суміші, що піднімається знизу верх; з верхньої частини колони виходять  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  і водяна пара. Водяна пара конденсується в конденсаторі низького тиску 7, при цьому розчиняється основна частина аміаку і двооксиду вуглецю. Отриманий розчин направляють насосом 6 в скруббер 2 (scrubb – очищати, аналог абсорбції). Остаточне очищення газів, що викидаються в атмосферу, проводять абсорбційними методами (на схемі не показана). Розчин з непровальної («глухої») тарілки подається у підігрівач, після чого повертається у куб колони ректифікації 8. Від 70 %-го водного розчину карбаміду відокремлюється парогазова суміш, що рухається уверх по колоні 8 назустріч потоку рідини. Розчин після зниження тиску до атмосферного направляють спочатку на випарювання в поз. 11, а потім насосом на грануляцію поз. 12. Перед розпиленням плаву в грануляційній вежі 12 до нього додають добавки, щоб понизити злежуваність добрива.

#### Стрипінг – процес

Останнім часом застосовуються так звані «стрипінг-процеси», в основі яких лежить дисоціація карбамату амонію при тиску синтезу завдяки зниженню парціального тиску одного з продуктів розкладання. Це досягається продувкою реакційного плаву при одночасному нагріванні оксидом вуглецю (IV). При цьому дистиляцію плаву можна вести при відносно низькій температурі і зниженій ступені гідролізу карбаміду. «Стрипінг-процес» дозволяє спростити технологічну схему, зменшити кількість води, яка повертається у вузол синтезу, утилізувати теплоту конденсації і понизити енергетичні витрати. На принципі стрипінг-процесу

сьогодні працюють установки великої одиничної потужності 1000-1500 тонн/добу.

Початкові речовини – аміак і вуглекислий газ – надходять у виробництво з відділення синтезу аміаку і відділення очищення газів від CO<sub>2</sub>, відповідно.

До вихідних речовин висуваються певні вимоги. Оксид вуглецю (IV) має містити не менше 98 % об. чистої речовини, 1-4 % вологи, вміст палих речовин (метан, водень і оксид (II) карбону) має складати не більше 0,5 %об. Аміак застосовують категорії хімічно чистий (99,9 %мас.).

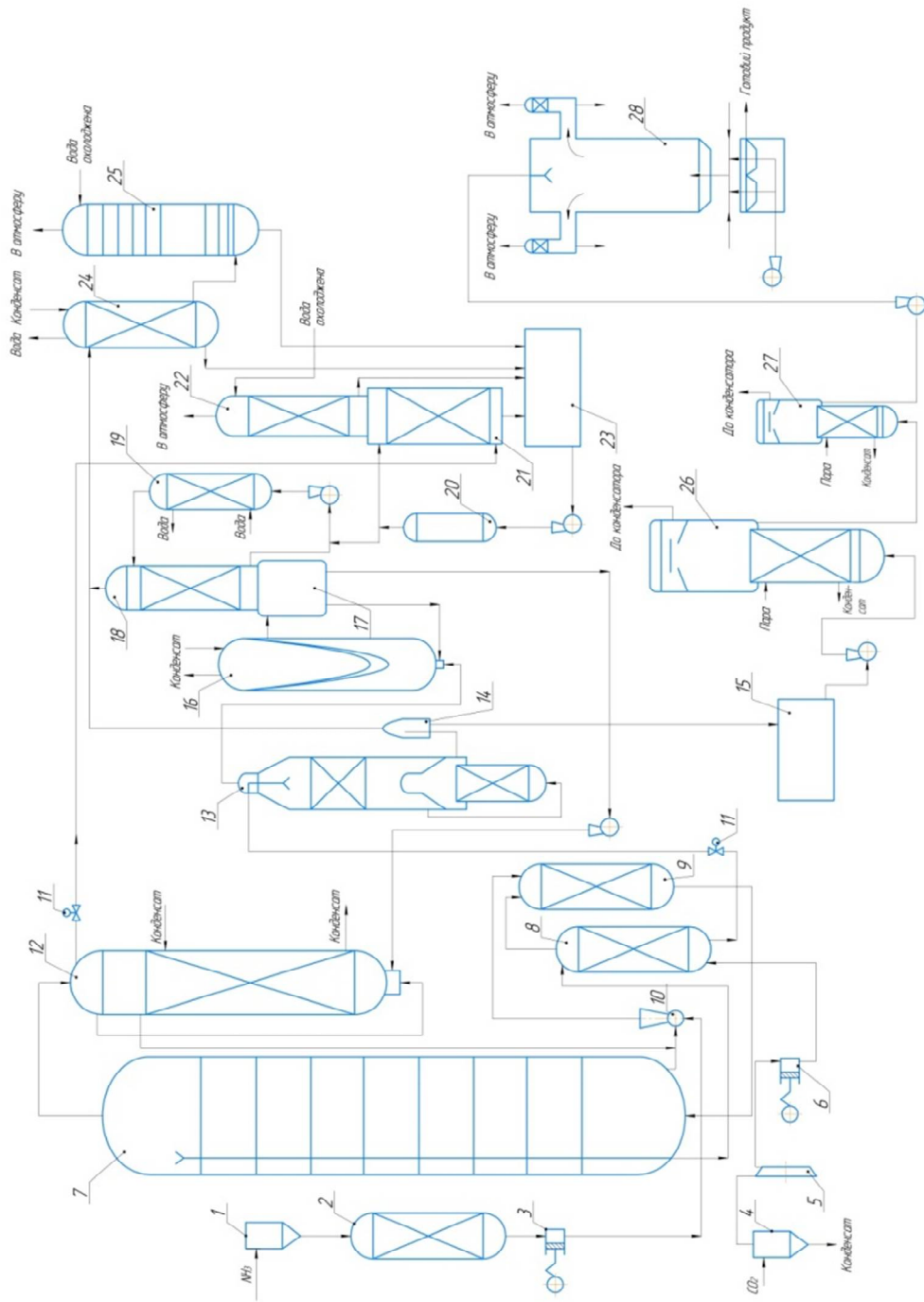
На рисунку 19.4 наведено технологічну схему синтезу карбаміду з використанням стріпінг-процесу.

Оксид вуглецю (IV) спочатку надходить в сепаратор 4, де додатково очищається від крапель вологи, потім надходить послідовно на стиснення до 15 МПа в турбокомпресор 5 (висока продуктивність і достатній тиск) і поршневий компресор 6 (доведення до необхідного тиску). При цьому газ нагрівається до температури 90-135 °С. Потім оксид вуглецю (IV) проходить стріпер-апарат 8, конденсатор 9 і поступає в нижню частину колони синтезу карбаміду 7.

Рідкий аміак проходить фільтр 1, підігрівач аміаку 2, плунжерний насос 3 і потрапляє через інжектор 10 в конденсатор 9, звідки поступає в нижню частину колони синтезу карбаміду 7.

Синтез карбаміду здійснюється в контурі високого тиску при температурі 180-190 °С, молярному співвідношенні NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub> = (2,7-3,4) : 1 і тиску 13,3-14,2 МПа. Апаратурне оформлення вузла: конденсатор високого тиску 9, колона синтезу 7, стріпер 8 і скруббер 12.

Колонна синтезу карбаміду і карбамату (приклад див. рисунок 19.6 [5]) є порожнистим циліндровим апаратом з сферичним днищем, виготовленим з вуглецевої низьколегованої сталі і футерованим нержавіючою сталлю.



1 – фільтр аміаку; 2 – підігрівач; 3 – плунжерний насос; 4 – сепаратор; 5 – турбо-компресор; 6 – поршневий компресор; 7 – колона синтезу; 8 – стріпер-апарат; 9 – конденсатор високого тиску; 10 – інжектор; 11 – дрoсель; 12 – скруббер високого тиску; 13 – колона ректифікації; 14 – вакуум-випарник; 15 – збірник розчину карбаміду; 16 – конденсатор низького тиску; 17 – сепаратор; 18 – скруббер; 19, 20 – холодильники; 21 – абсорбер; 22 – колона абгазів (гази після абсорбції); 23 – збірник; 24 – конденсатор; 25 – абсорбер; 26, 27 – випарні апарати; 28 – грануляційна башта.

Рисунок 19.4 – Технологічна схема виробництва карбаміду з використанням стріпінг-процесу [5, 16, 17].

Реакційна маса поступає в колону через нижній штуцер і поступово рухається вгору до переливу; для кращого перемішування плавів в колоні є ґратчасті перегородки (тарілки). Плав заходить у перелив і прямує через нижню частину апарату в стріпер 8. Він містить 30-31 % карбаміду, 21-22 % карбамату амонію, 33-34 % надмірного аміаку і 16-17 % води.

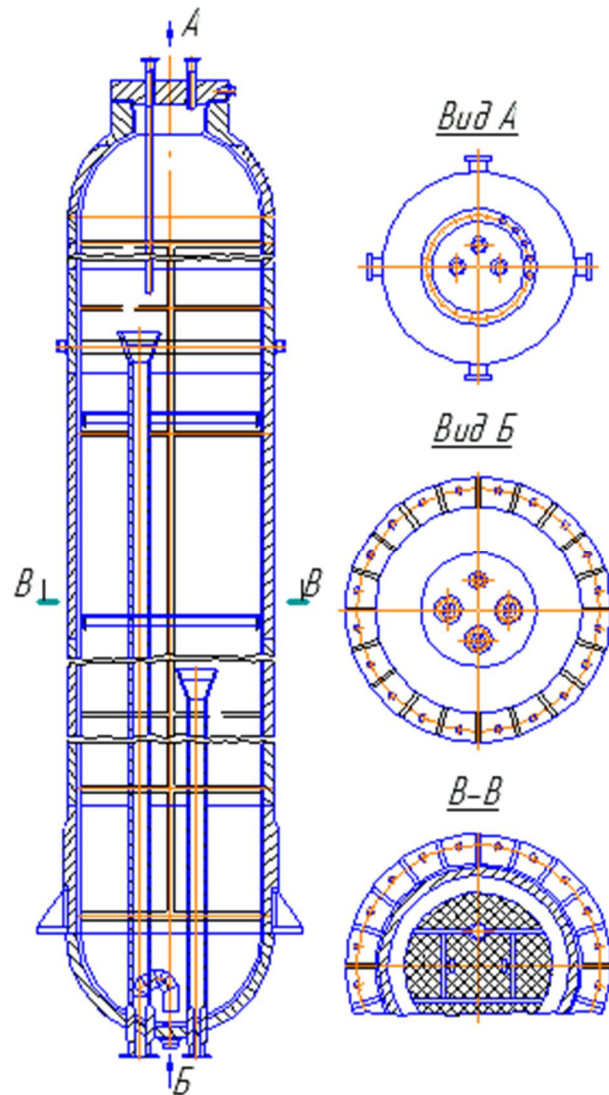


Рисунок 19.6 – Колона синтезу карбаміду [5].

Гази  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$ , які не прореагували, відводяться з колони синтезу в скруббер 12, де поглинаються розчином вуглеамонійних солей (ВАС). Газова фаза із сепараційної частини скрубера дроселюється і відводиться в абсорбер 21, а розчин ВАС через ежектор 10 надходить в конденсатор високого тиску 9.

Плав з колони синтезу 7 подається у стрипер 8. Стрипер – вертикальний кожухотрубчастий теплообмінник плівкового типу. У верхній частині знаходиться розподілювач подачі реакційної суміші, в нижній – розподілювач вуглекислого газу. В трубному просторі відбувається розкладання карбамату і віддуг за допомогою вуглекислого газу продуктів розкладання:  $\text{CO}_2$  і  $\text{NH}_3$ . Необхідна теплота створюється за рахунок конденсації насиченої пари. Температура рідинної плівки за рахунок вуглекислого газу зменшується з  $160^\circ\text{C}$  до  $180^\circ\text{C}$ . Аміак і  $\text{CO}_2$  відводяться в конденсатор 9, а розчин карбаміду відправляється на ректифікацію. В конденсаторі 9 утворюється карбамат за реакцією (2), тобто конденсатор є форреактором синтезу карбаміду – продукт реакції направляють у колону синтезу 7.

Рідка фаза зі стрипера 8, що містить карбамід і карбамат, дроселюється до тиску 0,25-0,35 МПа й подається в колону ректифікації 13, яка складається з підігрівача (нижня частина), сепаратора і масообмінного апарату. Карбамід-карбаматний розчин надходить в колону через верхній штуцер і стікає до низу по насадці. Протитоком через насадку знизу вгору рухається газова фаза, що виділилася при розкладанні карбамату амонію в підігрівачі. В шарах насадки відбувається масотеплообмін між потоками, що рухаються назустріч один одному.

Розчин карбамід-карбамат, пройшовши нижній шар насадки, потрапляє на «глуху» тарілку і по переливній лінії надходить в підігрівач, де підігрівається паром під тиском 0,3-0,4 МПа до  $130-140^\circ\text{C}$ . У підігрівачі відбувається остаточне розкладання карбамату. Відокремлення утворених  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  і пари води відбувається в сепараторі колони ректифікації і додатково – в вакуум-випарнику 14. Розчин карбаміду з температурою  $90-100^\circ\text{C}$  і масовою часткою карбаміду не менше 64% відводиться в збірник 15 і потім направляється на випаровування.

Газова фаза з ректифікаційної колони поступає на конденсацію і уловлювання  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$  відповідно в конденсаторі 16 і скрубєрі 18 і далі у вигляді вуглеамонійних солей повертається в скрубєр 12 відділення синтезу.

Процес випарювання розчину карбаміду здійснюється в 2 ступеня у випарних апаратах 26 і 27. На першому ступені випарювання розчин випарюється при температурі 152-130 °C і вакуумі 25-45 кПа (нагадаємо, що атмосферний тиск дорівнює 100 кПа), на другій – при температурі 135-140 °C і тиску 3,5 кПа. Плав з масовою часткою карбаміду 99,7% подається на грануляцію. З обігрівального напірного баку через фільтри він йде на статичні гранулятори і розбризкується всередині стволу башти. За час льоту з висоти 90-93 м до апарата охолодження з «киплячим шаром» краплі плаву карбаміду застигають в гранули, охолоджуються до температури не більше 50 °C і системою конвеєрів подаються на склад.

Колонна синтезу карбаміду є порожнистим циліндровим апаратом з сферичним днищем, виготовленим з вуглецевої низьколегованої сталі і футерованим нержавіючою сталлю. Колонна синтезу працює під тиском більше 10 МПа, тобто відноситься до апаратів високого тиску. Товстостінний корпус витримує високий тиск, а футеровка зберігає його від корозії. Реакційна маса поступає в колону через нижній штуцер і поступово рухається вгору до переливу; для кращого перемішування плаву в колоні є ґратчасті перегородки (тарілки). Продуктивність колони синтезу карбаміду діаметром 2,5 м і висотою 27,9 м дорівнює 1000 т/добу або 41,667 т/год, або 330000 т/рік.

## **Лекція 20. Виробництво рідких добрив – аміачної води і карбамідо-аміачної суміші**

*Переваги і недоліки рідких добрив. Способи отримання аміачної води. Фізико-хімічне обґрунтування апаратурного оформлення і технологічної схеми виробництва аміачної води з продувних і танкових газів. Опис схеми і основного обладнання. Розрахунок кількості тарілок абсорбційної колони. Марки карбамідо-аміачної суміші (КАС). Технологія виробництва. Стандартні показники якості.*

Основними недоліками твердих азотних добрив є гігроскопічність, злежуваність, високі енергетичні витрати на випарювання водних розчинів, необхідність гранулювання і кондиціонування гранул, великі витрати праці на розфасовку добрив, вантажно-розвантажувальні роботи і на внесення добрив в ґрунт. Цих недоліків позбавлені рідкі азотні добрива – рідкий і водний аміак (аміачна вода), а також аміакати, що представляють собою розчини аммонійної селітри, карбаміду, нітрату кальцію та інших речовин в рідкому аміаку і в його водних розчинах. Аміак і аміакати легко засвоюються рослинами і дають такий же ефект, як і тверді добрива. У той же час вони мають істотні переваги перед твердими добривами:

- виробництво рідких добрив простіше і дешевше, так як відпадає необхідність в глибокому випаровуванні розчинів і в гранулюванні добрив;
- досягається повна механізація робіт з навантаження, розвантаження і внесення добрив в ґрунт;
- рідкі добрива не злежуються, рівномірно розподіляються в ґрунті;
- відпадає необхідність в розфасовці і упаковці добрив в мішки.

Однак, разом з перевагами, рідкі добрива мають і серйозні недоліки:

- при великій концентрації і низьких температурах можлива кристалізація солей з розчинів, що призводить до забивання трубопроводів

і арматури; менш концентровані добрива містять велику кількість баласту - води;

– потрібно спорудження резервуарів великої місткості для зберігання добрив через сезонність використання;

– потрібно створення спеціального обладнання для транспортування, зберігання та внесення добрив в ґрунт;

– підвищена корозійна активність рідких добрив по відношенню до чорних металів, що обумовлює необхідність виготовлення обладнання з легованих сталей або алюмінію.

Виробництво аміачної води, порівняно з виробництвом твердих добрив, є на 30-40 % дешевше, оскільки відсутні такі технологічні операції, як випаровування, гранулювання, сушіння, сортування та кондиціювання продукту.

Вартість одиниці діючої речовини в аміачній воді в 1,5-2 рази дешевша, аніж в аміачній селітрі. Крім того, як показали виробничі дослідження, вдвічі-втричі скорочуються затрати праці на внесення аміачної води, оскільки не потрібно готувати добрива для внесення, а всі операції із використання (навантаження, вивантаження, внесення) повністю механізовані.

Аміачна вода (аміак водний технічний)  $\text{NH}_4\text{OH}$  є 25 %-вим розчином аміаку в воді. Безбарвна або жовтувата рідина з різким запахом нашатирного спирту вміщує 20,5 % азоту (другий сорт — 16-18 % азоту).

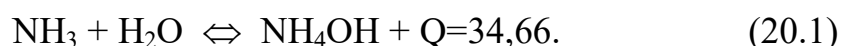
Аміачна вода використовується в хімічній промисловості для виробництва інших азотних добрив, азотної кислоти, полімерів, соди, вибухових речовин, при виготовленні барвників, феросплавів. Аміачна вода 10% концентрації відома як нашатирний спирт, що широко використовується в медицині, деревообробній та в харчовій галузях.

У рідкому добриві азот міститься в легкозасвоюваній рослинами формі. Аміачна вода вважається найбільш дешевим та ефективним

добривом для внесення в передпосівний період під всі сільськогосподарські культури. Її можна використовувати для будь-яких ґрунтів та всіх культур за обов'язкового загортання в ґрунт на глибину 10–15 см. Аміачна вода сильно зв'язується ґрунтом, за внесення восени не вимивається атмосферними опадами. Азот аміачної води утримується ґрунтом краще, ніж амонійний азот твердих добрив. Аміачну воду можна застосовувати за основної обробки ґрунту, за передпосівної культивуації і для підживлення просапних культур. У СРСР у 80-х роках на поля вносили близько 40 % азотних добрив у вигляді аміачної води. В США вносять до 50 % азотних добрив у рідкому вигляді. В Україні лише близько 15 % господарств застосовують аміачну воду. Ця цифра зумовлена нестачею техніки та обладнання для зберігання, транспортування та внесення її у ґрунт. Ще один надважливий аспект, який вигідно підкреслює доцільність внесення саме рідких азотних добрив – відсутність залежності від погодних умов і вологості. Частина гранул твердих добрив після розкидання по поверхні ґрунту гарантовано пропаде намарно. До того ж є великі труднощі в досягненні рівномірності їх розкидання. Ту ж таки аміачну воду можна внести майже ідеально, якщо робити це відповідно до вимог технології. Для зберігання аміачної води використовують сталеві цистерни, що герметично зачиняються.

#### Способи отримання аміачної води

Аміак водний технічний одержується шляхом поглинання газоподібного або рідкого аміаку хімічищенням водою в абсорбційних колонах за реакцією:



1 спосіб. Виробництво аміаку водного технічного з рідкого аміаку під тиском.

Отримання аміачної води шляхом змішування рідкого аміаку без його випаровування з водою у спеціальній системі змішування при тиску, що перевищує як тиск насиченої пари аміаку при його температурі зберігання, так і тиск насиченої пари аміаку над водним розчином. При температурах 15-20 °С робочий тиск перевищує 1 МПа, що є основним недоліком способу. Для подачі у змішувач як води, так і рідкого аміаку необхідно використовувати відповідні насоси, що пов'язано з витратою електроенергії.

Розчинення аміаку ведуть в два ступеня, причому на другому ступені газоподібний аміак з першого ступеню розчиняють у вихідній воді в ізотермічних умовах при безперервному охолодженні, а на першому ступені зріджений аміак розчиняють в адіабатичних умовах в аміачній воді, що надходить з другого ступеню.

2 спосіб. Виробництво аміаку водного технічного з газоподібного аміаку під близьким до атмосферного тиском

Газоподібний аміак з мережі підприємства під тиском не вище 0,35 МПа надходить на регулювальний вузол, де регулюється клапаном до надлишкового тиску 0,069 МПа, і надходить в колектор низького тиску. З колектора низького тиску окремими лініями через ручні засувки газоподібний аміак подається в кубову частину абсорбційних колон. В кубовій частині кубових колон поглинається до 70 % газоподібного аміаку. Газоподібний аміак, що не поглинувся, проходить 10 ковпачкових тарілок. На восьму тарілку також надходить газоподібний аміак з лінії газової «подушки» сховищ аміаку водного, витиснений під час заповнення залізничних і автомобільних цистерн аміаком водним, а також аміак, що скидається зі шлангів естакад наливання рідинного аміаку. На тарілки подається хімічно очищена вода, яка абсорбує аміак.

Кількість аміаку і хімоочищеної води подається у співвідношенні 1:3. Хімічно очищена вода надходить з мережі підприємства по двох колекторах під тиском не нижче 0,2 МПа і з температурою не вище 30 °С. Надходження хімічно очищеної води здійснюється автоматично клапаном в залежності від витрати аміаку, що подається в колону. Не поглинуті інертні гази скидаються через свічку в атмосферу.

Одержаний аміак водний з кубової частини колони самопливом стікає в збірник аміаку водного.

3 спосіб. Виробництво аміаку водного технічного з танкових і продувних газів. Реалізовано на ПрАТ «РІВНЕАЗОТ».

Варіант 1. Танкові і продувні гази з цеху виробництва аміаку (концентрація аміаку приблизно 20 %) під загальним тиском 1,6 МПа надходять в нижню частину тарілчастої абсорбційної колони, в якій абсорбується аміак. Відмиті від аміаку гази після сепаратора як паливо прямують в котельний цех.

Варіант 2. Продувні гази з цеху виробництва аміаку (концентрація аміаку близько 7%) під загальним тиском 13 МПа надходять на конденсацію аміаку, а вже потім аміак абсорбується водою в насадковому абсорбері з утворенням аміачної води заданої концентрації. Очищений від аміаку газ поступає на мембранні елементи з метою виробництва водню.

### Теоретичні основи виробництва

Аміачну воду отримують абсорбцією аміаку водою в тарілчастих або насадкових абсорберах з концентрацією 25 %мас. по аміаку.

Процес виробництва аміачної води проходить за реакцією (20.1).

Абсорбція - процес вибіркового поглинання компонентів газової суміші рідким поглиначем (абсорбентом). Процес абсорбції відбувається у тому випадку, коли парціальний тиск компонента, що вилучається, в

газовій суміші вищий, ніж в рідкому абсорбенті, що контактує з цим газом, тобто для протікання абсорбції необхідно, щоб газ і абсорбент не знаходилися в стані рівноваги. Відмінність в парціальному тиску компонента, що вилучається, в газі і рідині є тією рушійною силою, під дією якої відбувається поглинання (абсорбція) цього компонента рідкою фазою з газової фази. Чим більша ця рушійна сила, тим інтенсивніше переходить цей компонент з газової фази до рідкої.

За своєю природою розрізняють два види абсорбції: фізичну, за якої вилучення компонентів з газу відбувається завдяки їх розчинності в абсорбентах і хімічну (хемосорбцію), засновану на хімічній взаємодії компонентів, що вилучаються, з активною частиною абсорбенту. Швидкість фізичної абсорбції, як правило, лімітується розчиненням у рідкій фазі, швидкість хемосорбції, як правило, залежить від швидкості дифузії у газовій фазі.

Поглинання компонентів газової суміші при абсорбції супроводжується виділенням тепла, величина якого пропорційна масі і теплоті розчинення  $q_A$  поглинених компонентів. Процес абсорбції оборотний, тому він використовується не лише для отримання розчинів газів в рідинах, але і для концентрування газових сумішей. При цьому після поглинання одного або декількох компонентів газу з газової суміші необхідно зробити виділення з абсорбенту поглинених компонентів, тобто десорбувати.

При виборі абсорбенту враховують склад газу, тиск і температуру процесу, продуктивність установки. Вибір абсорбенту визначається також його селективністю, поглинальною здатністю, корозійною активністю, вартістю, токсичністю й іншими чинниками.

На відміну від ректифікації процес абсорбції протікає в основному як односпрямований, тобто абсорбент можна вважати практично нелетким.

Протікання процесів абсорбції характеризується їх статикою і кінетикою. Статика абсорбції, тобто рівновага між рідкою і газовою фазами, визначає стан, який встановлюється при дуже тривалому контакті фаз. Рівновага між фазами визначається термодинамічними властивостями компонента і поглинача і залежить від складу однієї з фаз, температури і тиску. Кінетика абсорбції, тобто швидкість процесу масообміну, визначається рушійною силою процесу (тобто мірою відхилення системи від рівноважного стану), властивостями поглинача, компонента й інертного газу, а також способом зіткнення фаз (будовою апарату абсорбції і гідродинамічним режимом його роботи).

Абсорбція (десорбція) - дифузійний процес, в якому беруть участь дві фази: газова і рідка. Якщо парціальний тиск компонента  $p_r$ , що поглинається, в газовій фазі більше рівноважного парціального тиску  $p_p$  того ж компонента в газовій фазі, то компонент газу переходить в рідину, тобто протікає процес абсорбції. Чим більше величина  $p_r > p_p$ , тим інтенсивніше здійснюється перехід компонента з газової фази в рідку. При наближенні системи до стану рівноваги рушійна сила зменшується, і швидкість переходу компонента з газової фази в рідку сповільнюється.

Таблиця 20.1 – Рівноважний тиск аміаку над аміачною водою, мм рт. ст.

Концентрація NH <sub>3</sub> , %мас.	Температура, °C						
	0	10	20	30	40	50	60
5	14,61	27,06	51,78	81,0	131,8	207,5	316,5
10	28,79	51,42	87,8	143,9	227,5	348,0	517,2
15	49,55	85,95	142,9	228,7	353,5	530,2	772,5
20	81,75	138,8	224,7	351,6	543,0	787,5	1123,5
25	127,5	209,5	335,5	515,3	766,9	1109,0	1566,0

Зауваження. Перехід від мм рт. ст. до кПа:  $P_{кПа} = 0,1333 \cdot P_{мм\ рт.\ ст.}$

Звісно, з підвищенням температури і концентрації аміаку зростає тиск пари аміаку. Для 25 % і температури 40 °С рівноважний тиск аміаку більше атмосферного тиску (760 мм рт.ст.). Приготування більш концентрованих розчинів (це можливо під високим тиском – див. табл. 20.2) пов’язане з ризиком великих втрат аміаку при його зберіганні при звичайних умовах. В таблиці 20.2 наведено дані для підвищеного тиску – надлишковий тиск треба додавати до атмосферного ( $\approx 100$  кПа) для того, щоб отримати значення абсолютного тиску.

Таблиця 20.2 – Розчинність (максимальна концентрація), %мас., аміаку в воді при надлишковому (підвищеному) тиску

Избыточное давление, кПа	Температура, °С										
	-30	-20	-10	0	10	20	30	40	60	80	100
20,26	43,1	36,4	30,6	25,3	20,2	15,5	11,0	6,8	—	—	—
50,65	56,7	47,5	40,6	34,7	29,4	22,4	19,7	15,2	7,1	—	—
101,3	85,6	61,5	51,2	43,8	37,8	32,5	22,5	22,8	14,0	6,2	—
151,35	—	81,3	59,9	50,3	43,3	38,4	33,2	28,6	19,8	16,6	3,3
202,6	—	—	70,1	56,6	48,3	41,8	36,3	31,4	22,5	14,1	6,7
253,25	—	—	86,8	62,7	52,6	45,4	39,6	34,5	25,5	17,0	9,1
303,9	—	—	—	70,2	56,8	48,7	42,4	37,1	28,0	19,5	11,5
405,2	—	—	—	93,0	65,6	54,7	47,3	41,4	31,8	23,4	15,4
506,5	—	—	—	—	79,0	61,1	52,0	45,3	35,0	26,5	18,6
607,8	—	—	—	—	97,1	68,1	56,4	49,0	37,9	29,2	21,4
810,4	—	—	—	—	—	93,5	67,0	56,0	42,9	33,6	25,7
1013	—	—	—	—	—	—	82,4	63,0	47,3	37,2	29,0

При невеликих змінах концентрацій, рівновага абсорбції описується законом Генрі, який говорить про те, що розчинність газів у рідині  $x$  залежить від тиску:

$$x = E \cdot p; \quad (20.1)$$

де  $E$  - коефіцієнт Генрі;

$p$  - парціальний тиск газу над рідиною.

Значення  $x$  і  $p$  відповідають стану досягнення рівноваги між фазами. Коефіцієнт  $E$  залежить від природи речовини і температури:

$$\ln E = -q / RT + C; \quad (20.2)$$

де  $q$  - теплота розчинення газу, кДж / кмоль;

$R$  - універсальна газова стала, кДж / (кмоль·К);

$T$  - температура розчинення, К;

$C$  – стала, що залежить від природи газу і рідини.

Парціальний тиск газу може бути замінено рівноважної концентрацією. Відповідно до закону Дальтона парціальний тиск компонентів в газовій суміші  $p$  дорівнює загальному тиску  $P$ , помноженому на молярну частку цього компонента в суміші:

$$p = P \cdot y. \quad (20.3)$$

З рівнянь (20.1) і (20.3) отримуємо:

$$y = m \cdot x; \quad (20.4)$$

де  $m = 1/(E \cdot P)$  - константа фазової рівноваги.

У хімічній техніці використовують такі принципові схеми абсорбційних установок: - прямоточні, протитечійні, одноступінчасті з рециркуляцією і багато ступінчасті з рециркуляцією.

Для вилучення аміаку з газової суміші використовуємо протитечійну схему (протиток).

Рівняння швидкості масопередачі при абсорбції можна записати у вигляді:

$$M = K_y F \Delta u_{сер} = K_x F \Delta x_{сер}$$

де  $M$  - кількість речовини, що поглинається за одиницю часу;

$K$  - коефіцієнт масопередачі;  $F$  - поверхня контакту фаз;

$\Delta u_{сер}$ ,  $\Delta x_{сер}$  - середня рушійна сила масопередачі у газовій і рідкій фазах, відповідно. Прийнято для погано розчинних газів розраховувати рушійну силу через концентрації у розчині (через розчинність  $x^*$  і практичну концентрацію газу  $x$ , що поглинається, м<sup>3</sup> газу/м<sup>3</sup> води). Наприклад абсорбція CO<sub>2</sub> водою під тиском:

$$\Delta x = x^* - x.$$

Для добре розчинних газів рушійну силу визначають за парціальними тисками у газовій фазі:

$$\Delta p = p - p^*,$$

де  $p$ ,  $p^*$  - відповідно, парціальний тиск компонента, що поглинається, в газовій фазі і парціальний тиск того ж компонента в газовій фазі, що знаходиться у рівновазі з абсорбентом (рівноважний парціальний тиск). Наприклад, абсорбція  $\text{CO}_2$  розчином МЕА.

Коефіцієнт  $K$  називається коефіцієнтом масопередачі при абсорбції і характеризує масу речовини, передану за одиницю часу через одиницю поверхні контакту фаз при рушійній силі, рівній одиниці.

#### Опис установки під тиском до 1,6 мпа

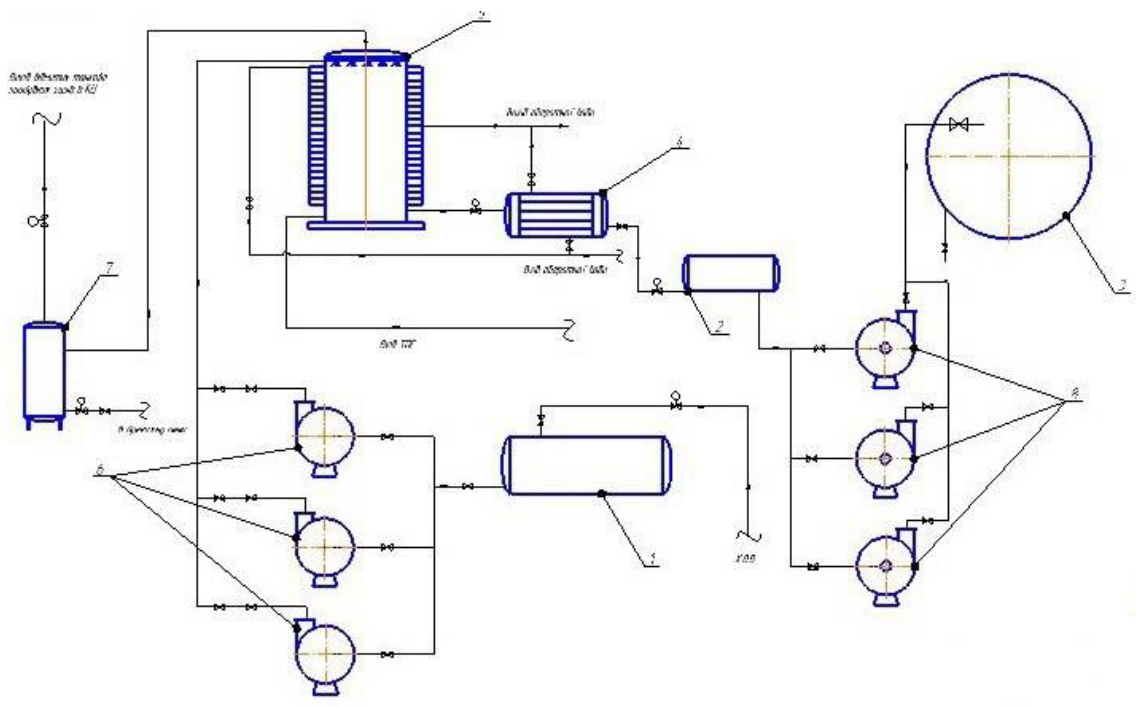
За рисунком 20.1 танкові і продувні газу надходять через засувку в нижню частину колони 5, в якій є 20 сітчастих тарілок, на яких розміщені змійовики холодильників. На верхню тарілку із збірника 1 насосами 6 подається хімічно очищена вода (ХОВ) під тиском до 1,7 МПа і з температурою не вище  $30^\circ\text{C}$ , за таких умов газоподібний аміак абсорбується. Утворений аміак водний стікає в нижню частину колони і через вузол регулювання рівня аміаку водного в колоні надходить в холодильник 4, де охолоджується до температури не вище  $45^\circ\text{C}$ , і далі надходить в сховище аміаку водного 3. Тиск в колоні підтримується автоматично регулювальним клапаном. Відмиті від аміаку танкові і продувні газу з колони надходять в сепаратор 7, де відділяється крапельна волога. В сепараторі тиск підтримується автоматично регулювальним клапаном. Значення тиску і значення рівня аміаку водного в колонах і в сепараторі реєструються самописними приладами на дистанційному пульті керування.

У разі підвищення тиску в сепараторі вище встановленого автоматично відкривається регулювальний клапан на лінії викиду

відмитих танкових і продувних газів. Із сепаратора 7 танкові і продувні гази через засувку надходять в колектор і направляються в котельний цех.

Для запобігання попадання вологи в колектор відмитих танкових і продувних газів передбачено блокування за рівнем аміаку водного в сепараторі 7. При досягненні в сепараторі 25 % концентрації аміаку водного від нижнього відбору автоматично відкривається відсікач і аміак водний потрапляє в дренажну лінію і передавлюється в сховище 3.

Склад аміаку водного технічного складається зі сховища 3 місткістю 10000 м<sup>3</sup>. Сховище для захисту від перевищення тиску обладнане двома запобіжними клапанами, а для захисту від вакууму – двома дихальними клапанами. Рівень аміаку водного в сховищі реєструється самописними приладами на дистанційному пульті керування.



1 – збірник хімоочищеної води (ХОВ); 2 – збірник амводи; 3 – сховище аміаку водного; 4 – холодильник аміачної води; 5 – абсорбційна колона; 6 – насос хімоочищеної води; 7 – сепаратор відмитих танкових і продувних газів; 8 – насос аміачної води

Рисунок 20.1 – Технологічна схема ПРАТ «РІВНЕАЗОТ» виробництва аміачної води.

Аміак водний зі сховищ насосами 8 подається на естакади наливання аміаку водного в залізничні і автомобільні цистерни для відправлення споживачам. Газоподібний аміак, витіснений в процесі наливання аміаку водного, із залізничних і автомобільних цистерн направляється в абсорбційну колону 5 під восьму тарілку.

Наливання аміаку водного в цистерни і відведення з цистерн газоподібного аміаку здійснюється за допомогою гнучких шлангів. Є вісім точок для одночасного наливання аміаку водного в цистерни і чотири точки для наливання аміаку водного в автомобільні цистерни.

Рівень аміаку водного в цистерні регулюється автоматично. У разі досягнення рівня аміаку водного в цистерні 85% закривається пневматичний клапан.

Рівняння теплового балансу абсорбційної колони  $Q_{пр} = Q_{втр}$ :

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7,$$

де  $Q_1, Q_2$  - теплота, що вноситься відповідно продувними газами і водою, кДж/год.;  $Q_3$  - тепловий ефект реакції утворення аміачної води, кДж/год.;  $Q_4, Q_5$  - теплота, що виноситься відповідно продувними газами і аміачною водою, кДж/год.;  $Q_6$  - втрати теплоти в навколишнє середовище. Втрати теплоти у довкілля приймаємо 5% від приходу  $Q_{пр}$ , кДж/год.  $Q_7$  - теплота, що відводиться з колони охолоджуючою водою - є невідомою, то ж рівняння теплового балансу вирішують відносно  $Q_7$ .

Фізична теплота  $n$  кмоль газу на вході в колону:

$$Q_1 = n \cdot C_{p,г} \cdot t_r$$

де  $C_{p,г}$  - середня теплоємність продувного газу при відповідній температурі, кДж/(кмоль·К).

Аналогічно розраховують фізичні теплоти інших потоків  $Q_2, Q_4, Q_5$ .

Тепловий ефект реакції утворення аміачної води, кДж/год:

$$Q_3 = n_{NH_4OH} \cdot Q_{NH_4OH} = n_{NH_4OH} \cdot 34660,$$

де тепловий ефект реакції утворення  $NH_4OH$   $Q_{NH_4OH} = 34660$  кДж/кмоль.

Витрата охолоджуючої води при її розігріві  $\Delta t=7$ , кг/год:

$$GH_2O(ох) = \frac{Q_7}{C_{p(H_2O)} \cdot \Delta t} .$$

### Розрахунок абсорберу

З різних типів апаратів нині найбільш поширені тарілчасті і насадкові абсорбери.

Тарілчасті абсорбери зазвичай є вертикальними циліндрами-колонами, усередині яких на певній відстані одна від одної за висотою колони розміщуються горизонтальні перегородки-тарілки. Тарілки призначені для розвитку поверхні контакту фаз при спрямованому русі цих фаз (рідина тече зверху вниз, а газ проходить від низу до верху) і багатократній взаємодії рідини і газу. На кожній тарілці, залежно від її конструкції, можна підтримувати той або інший вид руху фаз, зазвичай перехресна течія або повне перемішування рідини. За способом зливу рідини з тарілки абсорбери підрозділяють на колони з тарілками із зливними пристроями і з тарілками без зливних пристроїв (з неорганізованим зливом рідини).

До тарілчастих апаратів із зливними пристроями відносяться колони з ковпачковими, сітчастими, клапанними та іншими тарілками. Ці тарілки мають спеціальні пристрої для перетікання рідини з однієї тарілки на іншу - зливні трубки, кишені та ін. Нижні кінці зливних пристроїв занурені в рідину на розташованих нижче тарілках для створення гідрозатвора, що запобігає проходженню газу через зливний пристрій.

### Визначення кількості тарілок абсорбера

Вихідні дані:

- вихідна концентрація аміаку у газовій суміші, %об. – 21;
- кінцева концентрація аміаку у газовій суміші, %об. – 1,68;
- концентрація аміаку в аміачній воді, %мас. – 25;

- тиск в абсорбері 1,6 МПа або 12001 мм рт.ст.
- ККД тарілки – 0,25.

#### Розрахунок [5]

Кількість теоретичних тарілок визначається інтегруванням виразу:

$$N_{teor} = \int \frac{dC}{(C_{роб} - C_{рівн})}, \quad (20.5)$$

де  $C_{роб}$ ,  $C_{рівн}$  – відповідно робоча і рівноважна концентрації аміаку у газовій фазі, % об.

Наступна таблиця 20.3 складена при заданих значеннях температури аміачної води – з рухом рідини зверху вниз зростає концентрація аміачної води і, відповідно, зростає її температура внаслідок екзотермічного ефекту абсорбції. Стовпчик 1 відповідає концентрації аміаку в аміачній воді по ходу руху газу в апараті. На вході в абсорбер ця концентрація завжди дорівнює 0 %, кінцева концентрація аміачної води задана – 25 %. По ходу руху газу в апараті концентрація зростає, тому обираємо крок 5 % і вносимо ці дані в таблицю. Стовпчик 2 відповідає за температуру аміачної води. Задано початкову температуру зрошувальної води та кінцеву температуру аміачної води. Вносимо значення температури в таблицю з кроком 5. Стовпчик 3 відповідає рівноважному тиску аміаку  $P_{рівн.}$  над розчином аміачної води в залежності від температури – інтерполяція даних таблиці 20.3. Рівноважна концентрація аміаку над розчином (4 стовпчик) розрахована за рівнянням, %об.:

$$P_{рівн} = \frac{C_{рівн}}{100} \cdot P,$$

$$C_{рівн} = \frac{P_{рівн} \cdot 100}{P},$$

де  $P_{рівн}$  - рівноважний тиск аміаку над розчином аміачної води, мм.рт.ст.;

$C_{рівн}$  - рівноважна концентрація аміаку над розчином, %;

$P$  - тиск в абсорбері,  $P = 12001$  мм.рт.ст.

За даними таблиці 20.3 побудована рівноважна крива (рисунок 20.2), яка апроксимована рівнянням другого порядку засобами Excel. Можливо треба апроксимувати рівнянням третього порядку тому, що вільний член має бути рівним 0, а не 0,1839. Робоча лінія побудована за двома точками вихідних даних і апроксимована рівнянням першого порядку.

Таблиця 20.3 – Залежність тиску і концентрації аміаку від температури і концентрації розчину аміачної води

Конц $\text{NH}_3$ в амводі, %мас.	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Рівноважний тиск, мм.рт.ст.	Рівноважна конц. $\text{NH}_3$ у газі, %об
0	20	0	0
5	25	66,39	0,553
10	30	143,9	1,199
15	35	291,1	2,426
20	40	543	4,525
25	45	937,95	7,816

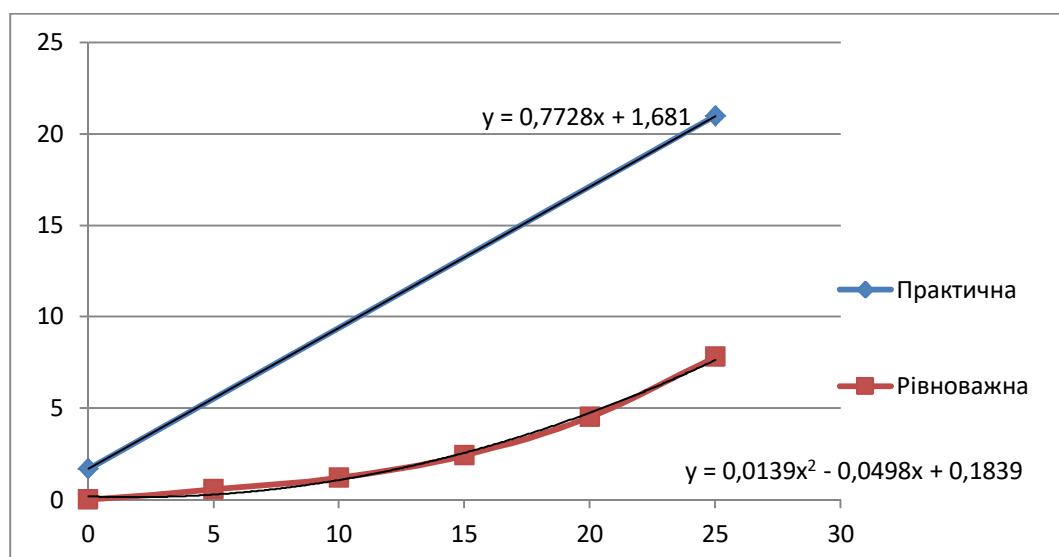


Рисунок 20.2 – Ілюстрація залежності практичної і рівноважної концентрацій аміаку у газівій фазі від концентрації аміачної води.

Отримані рівняння використані для розрахунку кількості теоретичних тарілок числовим інтегруванням рівняння (20.5) – таблиця 20.3.

Таблиця 20.3 – Визначення кількості теоретичних тарілок числовим інтегруванням (фрагмент)

$C_{ам. води, \%Мас}$	$C_{роб, \%об}$	$C_{рівнов, \%об}$	$dC = C_{роб.i} - C_{роб.i-1}$	$N_{Ti} = dC / (C_{роб} - C_{рівнов})$
0 (верх абсорберу)	1,681	0		
1	2,4538	0,148	0,7728	0,3352
2	3,2266	0,1399	0,7728	0,2504
3	3,9994	0,1596	0,7728	0,2013
4	4,7722	0,2071	0,7728	0,1693
5	5,545	0,2824	0,7728	0,1468
6	6,3178	0,3855	0,7728	0,1303
20	17,137	4,7479	0,7728	0,0624
21	17,9098	5,268	0,7728	0,0611
22	18,6826	5,8159	0,7728	0,0601
23	19,4554	6,3916	0,7728	0,0592
24	20,2282	6,9951	0,7728	0,0584
25 (низ абсорберу)	21,00	7,6264	0,7728	0,0578

Загальна кількість теоретичних тарілок:  $N_{теор} = \sum_{i=1}^{n=25} N_T = 2,67$ .

Загальна кількість практичних тарілок:

$$N_{практ} = \frac{N_{теор}}{ККД} = \frac{2,67}{0,25} = 10,68.$$

Розрахунок виконано для температурного профілю, що заданий у таблиці 20.3. Влітку достатньо важко підтримувати цей розподіл

температури по тарілкам. Ось чому реальний абсорбер має 20 сітчастих тарілок, тобто його робота розрахована на форс мажорні обставини.

#### Виробництво рідкої суміші карбаміду та нітрату амонію

*Карбамідо-аміачна суміш (КАС)* – азотне добриво, яке представляє собою суміш розчинів карбаміду і аміачної селітри. Азот в КАС присутній у всіх трьох формах: амідної, амонійної і нітратної, легко засвоюваних рослинами. Нітратний азот дуже рухливий в ґрунті і швидко засвоюється, а амонійний та амідний азот акумулюється в орному шарі і стає доступним протягом вегетації, що робить КАС добривом швидкої і тривалої дії. Спосіб отримання розчину КАС заснований на змішуванні в певному співвідношенні водних розчинів карбаміду і аміачної селітри, нейтралізації вільного аміаку і інбігуванні отриманого продукту. Виробляються марки КАС-28, КАС-30 і КАС-32, в яких масова частка азоту становить відповідно 28, 30 і 32 %.

Спосіб отримання розчину КАС [17] базується на змішуванні в певному співвідношенні водних розчинів карбаміду і аміачної селітри, охолодженні отриманої суміші, дозування в суміш води (при необхідності), введення інгібітору корозії і нейтралізації вільного аміаку азотною кислотою в готовому продукті. Для забезпечення безперервної роботи виробництва КАС розчин аміачної селітри (78-90) % з температурою (90-150) °С і розчин карбаміду (69-79) % з температурою (80-120) °С надходять по трубопроводах з відповідних виробничих цехів в окремі ємності. Розчин аміачної селітри і розчин карбаміду відцентровими насосом подаються одночасно в змішувач, де в результаті змішування розчинів виходить карбамідо-аміачна суміш (КАС). Труднощі виробництва КАС пов'язані з необхідністю точного дозування концентрованих розчинів карбаміду і аміачної селітри в зв'язку з відсутністю стабільності їх концентрацій. Після змішувача отримана суміш розчину КАС з масовим

співвідношенням між карбамідом і аміачною селітрою 0,74-0,80 охолоджується зворотною водою в холодильнику до температури (30-50) °С. Для подальшого вирівнювання складу КАС щодо наявності води охолоджена суміш розчинів КАС надходить в змішувач, куди передбачається подача парового конденсату (технологічної води), а також уприскування інгібітору корозії. Із змішувача розчини КАС надходять в ємність з мішалкою, де за рахунок постійного перемішування досягається отримання однорідного за складом продукту. Для доведення масової частки вільного аміаку в розчині КАС до норми розчин КАС перекачується в ємність, в яку здійснюється подача азотної кислоти. Готовий розчин КАС з ємності відкачується відцентровими насосами на склад в сховища. Для очищення розчину КАС від домішок перед видачею на склад в сховище на лінії нагнітання насосів встановлені вугільні фільтри. Надлишок газоподібного аміаку з ємнісного обладнання направляється на уловлювання в скруббер-нейтралізатор, де зрошується циркулюючим слабким розчином аміачної селітри. З скрубера-нейтралізатора слабкий розчин аміачної селітри з масовою часткою не більше 20 % збирається в ємність, охолоджується зворотною водою в теплообміннику і подається на зрошення в скруббер-нейтралізатор. Соковий пар після очищення в скруббері-нейтралізаторі скидається в атмосферу. Зі сховища розчин КАС насосами подається для наливу в залізничні та автоцистерни.

Середній витратний коефіцієнт за аміачною селітрою складає 450 кг/т, за карбамідом – 360 кг/т.

Пропонуємо студентам за вищенаведеним описом накреслити принципову блок-схему виробництва КАС.

Стандарт ТУ У 24.1-00203826.024-2002

Карбамідо-аміачна суміш, КАС – це високоякісне мінеральне добриво для всіх видів ґрунтів під будь-які сільськогосподарські культури у формі водного розчину аміачної селітри та карбаміду у співвідношенні

1:1. КАС відрізняється високою агрохімічною ефективністю, можливістю повної механізації процесу внесення, а також скороченням технологічних витрат завдяки можливості внесення КАС в рідких туках, а також в суміші з пестицидами і іншими рідкими мінеральними добривами (в першу чергу з мікроелементами). ПрАТ «АЗОТ» (Черкаси) виробляє три марки добрива: КАС-28, КАС-30, КАС-32, що застосовуються залежно від погодних умов – КАС-32 кристалізується при 0 °С, тоді як КАС-30 — при мінус 9 °С, а КАС-28 – при мінус 17 °С.

#### Технічні характеристики

Назва показника	Значення для марки		
	КАС-28	КАС-30	КАС-32
Зовнішній вигляд	Прозора злегка підфарбована рідина		
Густина, г/см <sup>3</sup> , в межах	1,265 - 1,285	1,285 – 1,306	1,306 – 1,326
Лужність, у перерахунку на NH <sub>3</sub> %, в межах	0,05 – 0,50	0,05 – 0,50	0,05 – 0,5
Масова частка аміачної селітри, %, в межах	37,0 – 42,0	40,0 – 45,0	43,0 – 48,0
Масова частка карбаміда, %, в межах	29,0 – 33,0	31,00 – 35,0	33,0 – 37,0
Масова частка інгібіторів, %, в межах:- ортофосфатів і загальних фосфатів у перерахунку на P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20 – 0,50	0,20 – 0,50	0,20 – 0,50
Масова частка загального азоту, %, в межах	27,0 – 29,0	29,0 – 31,0	31,0 – 33,0

## Лекція 21. Синтез метанолу

*Паро-вуглекислотна конверсія природного газу. Фізико-хімічні основи синтезу метанолу. Термодинаміка, каталізатори, кінетика синтезу метанолу. Технологічна схема синтезу метанолу під середнім тиском. Конструкція колони синтезу метанолу. Організація теплообміну в реакторі.*

Метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) – одноатомний спирт, рідина без кольору зі слабким спиртовим запахом, добре розчиняється у воді. Температура кипіння метанолу  $65\text{ }^\circ\text{C}$ . Є сильною отрутою, за зовнішніми ознаками схожий на етиловий. В залежності від дози споживання викликає сліпоту або смерть. Спирт являється одним із найважливіших за значенням і масштабом виробництва органічним продуктом, який випускає хімічна промисловість.

Швидкий ріст виробництва метанолу зумовлений тим, що постійно зростає кількість різноманітних сфер його застосування. Метанол є сировиною для отримання таких продуктів як формальдегід, синтетичний каучук, метиламін, оцтова кислота, метілгалогеніди, метиламід а також метилметакрилат, уротропін. Його використовують у виробництві фотоплівки, амінів, полівінілхлоридних і іонообмінних смол, барвників тощо. Метиловий спирт використовується у якості розчинника для різних органічних синтезів.

Попит на метанол буде збільшуватися в зв'язку з тим, що в останні роки з'явилися нові розробки з використанням метанолу в якості палива в, так званих, паливних елементах. У січні 2001 р друга в світі виробник мобільних телефонів - компанія Motorola – повідомила про відкриття, зроблене вченими в лабораторії компанії і в Національній лабораторії в Лос-Алмосе (США).

Розроблено мініатюрна батарейка, яка може замінити собою всі існуючі традиційні батарейки в лептопах, стільникових телефонах і інших

пристроях. Нові мініатюрні елементи використовують метанол. При взаємодії метанолу з киснем повітря виробляється електроенергія. В якості каталізатора прямої реакції в метаноловому елементі використовується зазвичай суміш платини і рутенію.

Автомобільна компанія FORD розробила модель автомобіля з двигуном, що використовує нову технологію THINK FC5 з паливного елемента на метанолі.

При використанні метанолу як палива в двигунах внутрішнього згорання зменшується токсичність відхідних газів, порівняно з використанням бензину в середньому: за вмістом CO – у 4,4 рази; за NO<sub>x</sub> – у 11 разів; неспаленим вуглеводням – на 10 %.

Використання чистого метанолу як самостійного палива обмежується його високою токсичністю, більш низькими мастильними властивостями та більшою агресивністю до конструкційних матеріалів двигуна, порівняно з нафтовими паливами. Тому у теперішній час пропонується використання бензино-метанольних сумішей (БМС) БМС-5 та БМС-15 з вмістом метанолу 5 та 15 % мас.

Історично перші установки синтезу метанолу (Северодонецьке ПО «Азот», 1951 р.) працювали під високим тиском 25 МПа на цинк-хромовому каталізаторі. Синтез метанолу має багато спільного з синтезом аміаку і, власно, промислова реалізація синтезу метанолу базувалася на досвіді експлуатації цехів синтезу аміаку. Сучасні багатотоннажні схеми працюють під середнім тиском 5-9 МПа на мідь-цинк-хромовому каталізаторі.

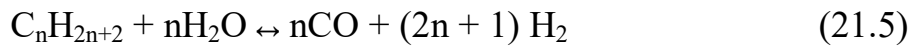
#### Паро-вуглекислотна конверсія природного газу

Основним методом одержання синтез-газу з природного газу є його перетворення внаслідок окиснення з водяною парою, киснем або оксидом вуглецю (IV):





Одночасно з конверсією метану перебігає конверсія його гомологів за сумарним рівнянням:



Каталітичні реакції (21.1), (21.5) і (21.4) перебігають при паровій конверсії природного газу з метою отримання технологічного газу для синтезу аміаку. Некаталітична високотемпературна (1570-1770 К) реакція (21.2) використовується відносно рідко в зв'язку з утворенням побічного продукту – вуглецю, а також високої вартості кисню. Реакція синтезу метанолу  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ , особливо під високим тиском, вимагає співвідношення водню і оксиду карбону (II) рівним 2. Перебіг реакції (21.1) забезпечує це співвідношення рівним 3, а реакції (21.3) – 1. Отже, для синтезу метанолу використовують суміш окисників  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CO}_2$  за каталітичними реакціями (21.1) і (21.3). При цьому враховується і парова конверсія  $\text{CO}$  згідно реакції (21.4). Сучасна реалізація синтезу метанолу під середнім тиском вимагає наявність двооксиду карбону у синтез-газі.

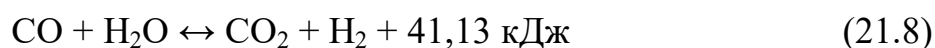
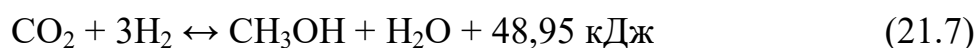
Також паро-вуглекислотна конверсія дозволяє використовувати в якості сировини біогаз (40-70 %  $\text{CH}_4$  і 30-60 %  $\text{CO}_2$ ), що утворюється при анаеробному перегниванні рослинних субстратів (наприклад, кукурудзи), відходів лісопиляння і деревообробки. В даному випадку утилізуються відразу два парникових газу ( $\text{CO}_2$  і  $\text{CH}_4$ ), що покращує стан екології довкілля. У зв'язку зі світовою тенденцією зменшення викидів парникових газів, актуальність проведення паро-вуглекислотної конверсії з часом буде лише зростати.

Всі основні закономірності, каталізатори і конструкція трубчастої печі розглянуто у виробництві технологічного газу для синтезу аміаку. На відміну від парової конверсії природного газу (виробництво

технологічного газу) паро-вуглекислотна конверсія природного газу відбувається не на 70 %, а практично повністю. І, звісно, відсутня друга стадія конверсії у шахтному реакторі. Особливості паро-вуглекислотної конверсії розглянуто в кафедральному посібнику.

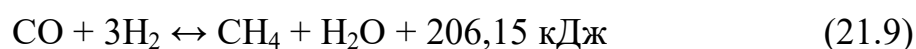
### Синтез метанолу

Утворення метанолу проходить по зворотнім екзотермічним реакціям:

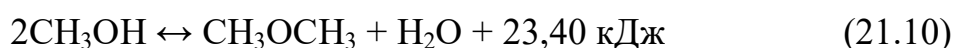


Окрім основної реакції, при синтезі метанолу перебігають побічні (характерно для всіх органічних синтезів):

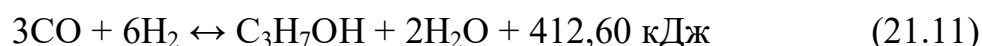
- Метанування:



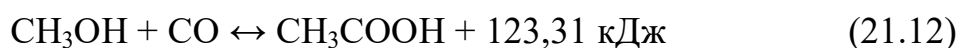
- Дегідратація метанолу з утворенням диметилового ефіру:



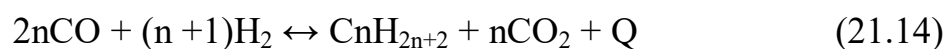
- Синтез вищих спиртів (наприклад, пропанолу):



- Утворення органічних кислот та альдегідів:



На мідьвмісних низькотемпературних каталізаторах утворюються також насичені вуглеводні (парафіни) за реакцією:



У промислових реакторах синтезу метанолу реакція (21.8) перебігає до рівноваги. Сумарна швидкість реакції (21.7) гальмується перебігом зворотної реакції (21.7), тобто рівновагою реакції (21.7).

З термодинамічної точки зору реакція (21.6) є залежною: (21.7)+(21.8)=(21.6). Отже, рівноважний склад визначається значеннями констант рівноваги реакцій (21.8) і (21.7):

$$K_{P_3} = \frac{P_{CO_2}^* \times P_{H_2}^*}{P_{CO}^* \times P_{H_2O}^*} \quad (21.15)$$

$$K_{P_2} = \frac{P_{CH_3OH}^* \times P_{H_2O}^*}{P_{CO_2}^* \times (P_{H_2}^*)^3} \quad (21.16)$$

$P_{CO_2}^*$ ,  $P_{H_2}^*$ ,  $P_{CO}^*$ ,  $P_{H_2O}^*$ ,  $P_{CH_3OH}^*$  - парціальні тиски відповідних компонентів реакційної суміші в умовах досягнення рівноваги реакцій (21.8), (21.7) (рівноважні парціальні тиски).

Рівняння (21.15), (21.16) використовують для розрахунку складу рівноважної суміші за відомими значеннями констант рівноваги.

Зауваження. З повним правом розрахунок рівноважного складу можна робити за рівняннями (21.6) і (21.8). Рівноважний склад можна визначити розв'язком системи двох рівнянь:

$$K_{P_1} = \frac{P_{CH_3OH}^*}{P_{CO}^* \times (P_{H_2}^*)^2} \quad (21.17)$$

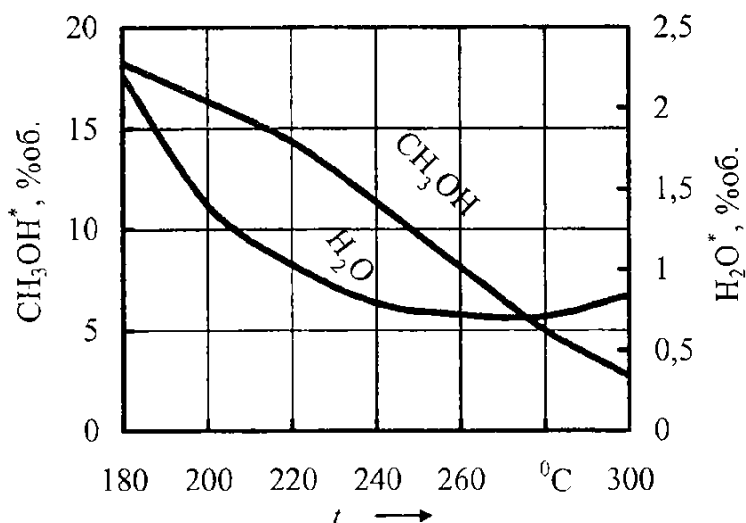
$$K_{P_3} = \frac{P_{CO_2}^* \times P_{H_2}^*}{P_{CO}^* \times P_{H_2O}^*} \quad (21.18)$$

Ступінь рівняння (21.17) знижується в порівнянні з рівнянням (21.16) і це покращує збіжність при рішенні системи двох рівнянь (21.17) і (21.18). Кафедральні розрахунки в пакеті MathCAD показали цілковиту можливість застосування такого підходу [3].

Концентрацію CO в газі на вході в реактор підтримують таку, щоб реакція  $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$  перебігала в прямому напрямку (щоб рівновага була зрушена вправо. У результаті в процесі синтезу метанолу виводиться частина води, яка утворюється за реакцією (21.7) та за

побічними реакціями, і збільшується концентрація  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2$  - вихідних компонентів реакції синтезу метанолу (21.7).

Проаналізуємо зсув рівноваги під впливом температури і тиску за принципом Ле Шательє. Реакції (21.7) і (21.8) екзотермічні, тому з підвищенням температури відбувається зсув рівноваги в бік вихідних реагентів. Як наслідок, зменшується концентрація метанолу та, як правило, і води в рівноважній суміші, а отже, і рівноважний ступінь перетворення  $x_{\text{H}_2}$ . Характер впливу температури на рівноважну концентрацію метанолу і  $x_{\text{H}_2}$  залишається незмінним і при інших тисках. Вплив температури на склад рівноважної суміші надано на рисунку 21.1.

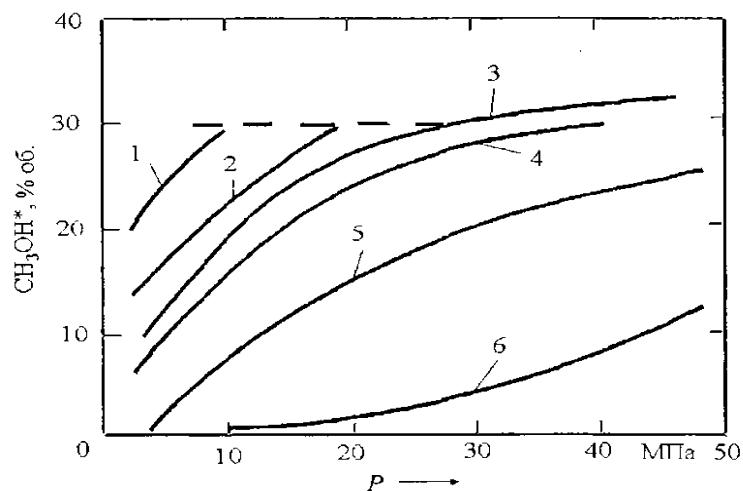


Початкова суміш, %об.:  $\text{CO}_2 = 6$ ;  $\text{CO} = 12$ ;  $\text{H}_2 = 58$ ; інертів ( $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ ) = 24

Рисунок 21.1 – Залежність рівноважних концентрацій метанолу та води від температури процесу [3, 8].

Реакція (21.8) перебігає без зміни об'єму; реакція (21.7) – зі значним зменшенням об'єму. Отже, збільшення тиску при даній температурі й складу початкової суміші, призведе до зростання рівноважних концентрацій метанолу та ступенів перетворення водню й оксиду вуглецю (IV). На рисунку 21.2 наведена залежність рівноважної концентрації метанолу від тиску та температури процесу: наявний позитивний вплив підвищеного тиску

Максимальна продуктивність мідьвмісного каталізатора спостерігається в інтервалі 240-260 °С.



1 – 200; 2 – 220; 3 – 240; 4 – 260; 5 – 300; 6 – 400 °С  
 - - - - - лінія конденсації метанолу

Рисунок 21.2 – Залежність рівноважної концентрації метанолу від тиску та температури процесу [3, 8].

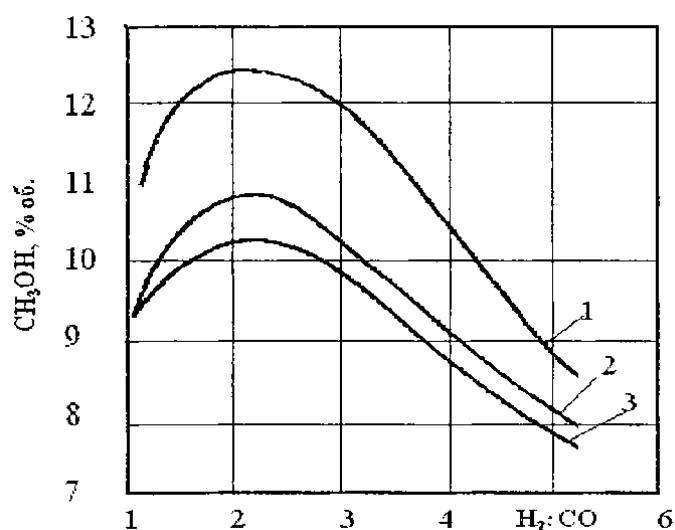
Зі збільшенням концентрацій інертів, за даного тиску синтезу метанолу, зменшуються концентрації реакційних компонентів ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), їх парціальні тиски  $P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$ ,  $P_{\text{H}_2}$  і так званий ефективний тиск  $P_{\text{еф}} = (P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2})$ . Тому збільшення концентрацій інертів у вихідному газі призводить до зменшення рівноважних концентрацій метанолу, води та  $x_{\text{H}_2}^*$ ,  $(x_{\text{CO}}^* + x_{\text{CO}_2}^*)$  – табл. 21.1.

Таблиця 21.1 – Склад рівноважної суміші при зміні концентрації інертних компонентів у початковому газі ( $P = 4,91$  МПа)

Початкова суміш, % об.				Рівноважна суміш, % об.						Рівноважний ступінь перетворення, % відн.	
$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	інерти	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	інерти	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CO} + \text{CO}_2$	$\text{H}_2$
6	15,5	70,5	8	6,73	7,17	61,77	10,13	0,87	13,33	48,9	30,8
6	13,5	64,5	16	6,44	6,72	56,32	19,33	0,80	10,39	44,2	27,7
6	12,5	61,5	20	6,31	6,48	53,72	23,64	0,78	9,09	41,6	26,1
6	11,5	58,5	24	6,18	6,18	51,18	27,79	0,76	7,90	39,0	24,4
6	9,5	52,5	32	5,95	5,55	46,26	35,71	0,74	5,79	33,6	21,1

На рисунку 21.3 наведені дані щодо зміни рівноважної концентрації метанолу залежно від складу початкової суміші. Як видно із цих даних, концентрація метанолу в рівноважній суміші проходить через максимум. Цей максимум відповідає співвідношенню  $H_2 : CO$  в початковій суміші близькому двом.

Таким чином, для отримання високих рівноважних концентрацій метанолу і, відповідно, досягнення високих ступенів перетворення оксидів вуглецю й водню бажані низькі температури 240-260 °С на виході з реактора (низькотемпературний синтез). При цьому процес можна проводити під тиском 5,0-10,0 МПа.



1 – 1% об. CO<sub>2</sub>; 2 - 5% об. CO<sub>2</sub>; 3 - 6% об. CO<sub>2</sub>; P = 4,91 МПа; 260 °С

Рисунок 2.3 – Вплив співвідношення  $H_2 : CO$  та вмісту  $CO_2$  в початковому газі на рівноважну концентрацію метанолу [3, 7, 8].

Синтез метанолу - це гетерогенно-каталітичний процес (учасники реакцій - газ і пара, каталізатор - тверде пористе тіло). Зоною реакції є поверхня каталізатора і, перш за все, внутрішня поверхня гранул (таблеток) каталізатора - поверхня пор. Гетерогенно-каталітичний процес, який перебігає на пористому каталізаторі, складається з наступних стадій: підвід вихідних компонентів реакції (реакцій) з ядра потоку до зовнішньої поверхні зерна (гранули) каталізатора - зовнішня конвективна дифузія

вихідних компонентів; дифузія у порах зерна каталізатора - внутрішня дифузія вихідних компонентів; хімічний акт каталізу; внутрішня дифузія продуктів реакції в порах каталізатора до зовнішньої поверхні гранули (до устя пори); конвективна зовнішня дифузія продуктів від устя пори до центру потоку реакційної суміші. Одразу відмітимо, що швидкість дифузії реагентів у порах лімітує швидкість процесу в цілому. Тобто процес перебігає у внутрішньо дифузійній області. До речі, як і синтез аміаку.

Знаючи чи задаючи об'ємну швидкість  $W$  [год<sup>-1</sup>], розраховують необхідний час контакту (перебування)  $\tau$  із виразу:

$$\tau = \frac{3600 \cdot P \cdot 273 \cdot \varepsilon}{(273 + t) \cdot P_0 \cdot W}$$

де  $\tau$  – час перебування реакційної суміші в зоні реакції (у шарі каталізатора) (час перебігу каталітичної реакції), год;

$P, P_0$  – тиск у реакторі та атмосферний тиск (тиск за нормальних умов,  $P_0=0,1013$  МПа) відповідно МПа, бар, кгс/см<sup>2</sup> та ін.;

$t$  = температура каталітичного процесу, °С;

$\varepsilon$  - порозність шару каталізатора, частка, – характеризує частку вільного об'єму між гранулами (не плутати з поруватістю гранули каталізатору).

Тоді необхідний об'єм каталізатора розраховують за рівнянням, м<sup>3</sup>:

$$V_k = V \cdot \tau,$$

де  $V$  - витрати реакційної суміші через реактор даної продуктивності в перерахунку на нормальні умови, м<sup>3</sup>/год.

Якщо каталітичний процес перебігає зі зміною об'єму, то, як правило:

$$V = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

де  $V_1, V_2$  - об'ємні витрати реакційної суміші на вході та виході з шару каталізатора відповідно, м<sup>3</sup>/год.

Низькотемпературні каталізатори синтезу метанолу представляють собою потрійні і більш складні оксидні системи, до складу яких крім оксиду міді входять в різних співвідношеннях складно відновлювані, більш тугоплавкі у порівнянні з CuO оксиди таких металів, як Cr, Al, Zn, Mg, Mn. Високу активність мідь-цинк-хромових каталізаторів пояснюють здатністю CuO утворювати з ZnO і Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тонко дисперсну систему. Утворенню і збереженню дисперсної форми Cu сприяє цинкхромовий шпінель ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, що утворюється при цьому. Введення в склад каталізатору хрому підвищує його термостійкість. Алюміній необхідний для стабілізації каталітичної активності.

Для виробництва метанолу під тиском 4-6 МПа використовують каталізатор СНМ-У, що містить у свіжому вигляді 52-54% CuO, 26-28% ZnO і 5-6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Готують його співосадженням з розчинів аміачно-карбонатних комплексів.

Поширена кінетична модель синтезу метанолу на Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторі, що враховує вплив зворотної реакції, має вид:

$$W = \frac{dP_{\text{CH}_3\text{OH}}}{d\tau} = k \cdot \left( \frac{P_{\text{CO}}^{0.5} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.66}} - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.34}}{P_{\text{CO}}^{0.5} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot Kp} \right) \quad (21.19)$$

де  $W$  – швидкість процесу, ат/с;

$k$  – константа швидкості прямої реакції, ат<sup>0.16</sup>/с;

$Kp$  – константа рівноваги.

Залежність константи швидкості від температури описується наступним рівнянням:

$$k = 7,7 \cdot 10^8 \cdot e^{\left(\frac{-95045}{R \cdot T}\right)} \quad (21.20)$$

Залежність константи рівноваги  $Kp$  від температури  $T$ , К:

$$\lg Kp = \frac{-2217.5}{T} - 0,297 \cdot \lg T - 0,0003525 \cdot T + 5,08 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 3,26. \quad (21.21)$$

$$Kp = 10^{\lg Kp}. \quad (21.22)$$

Парціальний тиск кожного з компонентів розраховується наступним чином:

$$P_i = P \cdot N_i,$$

де  $P$  – загальний тиск процесу, атм;

$N_i$  – об’ємна частка  $i$ -го компоненту.

### Конденсація метанолу

Залежність концентрації насичених парів метанолу від температури і тиску:

$$\lg C_{CH_3OH} = 6,542 - 1874,1/T - \lg P_0,$$

де  $C_{CH_3OH}$  – концентрація парів метанолу в газі, % об.;

$P_0$  – загальний тиск в системі, МПа;  $T$  – температура, К.

Якщо рівноважна концентрація метанолу виходить більшою за розраховану, то можлива конденсація парів метанолу. Розрахунок конденсації метанолу є аналогічним конденсації аміаку – див. відповідну лекцію. Враховуючи температуру кипіння метанолу (65 °С за атмосферного тиску), його конденсація під підвищеним тиском відбувається в одну ступінь (водяне охолодження). Парціальний тиск пари води не враховують внаслідок значно меншої їх концентрації в порівнянні з концентрацією метанолу. Конденсація водяної пари у цих умовах перебігає ще легше завдяки значно більшій температурі кипіння (конденсації).

### Опис технологічної схеми

На рисунку 21.4 наведена схема синтезу метанолу-сирцю продуктивністю 300-400 тис. т метанолу на рік під тиском 5–9 МПа із газу,

який отримують паро-вуглекислотною конверсією природного газу в трубчастих печах. Для приводу стискального й циркуляційного компресорів (система мотор-турбіна-компресор) використовують перегріту пару, яку отримують безпосередньо в агрегаті на стадії паро-вуглекислотної конверсії в результаті охолодження газу після трубчастої печі в котлі-утилізаторі.

Вихідний газ під тиском 1,2-2,2 МПа компресором (поз. 1) стискається до 5,0–9,0 МПа. Тиск до й після компресора обумовлений схемою підготовки газу й тиском у циклі синтезу метанолу. Відмінність у схемах синтезу метанолу під тиском 5 і 9 МПа полягає у використанні каталізатора: при більш високому тиску використовується менш активний, але більш термостійкий каталізатор.

Суміш вихідного й циркуляційного газів підігрівають до температури початку реакції в рекуперативних теплообмінниках (поз. 6) і подають у паровий підігрівач (поз. 5). Останній використовують при розігріві реактора, а також при порушеннях технологічного режиму. Нагрітий до 205-225 °С циркуляційний газ спрямовують у чотири поличний реактор синтезу (поз. 7), в якому на купрумвмісному каталізаторі перебігає процес синтезу метанолу. Температуру по висоті шару каталізатора регулюють подачею холодного (байпасного) газу. Максимальна його кількість складає до 60 % від циркуляційного газу, який подають у реактор.

Після реактору газ охолоджується в декілька етапів, з нього конденсується метанол, вода, ефір. Ці продукти відокремлюють в сепараторі поз. 11. Газова фаза розгалужується на два потоки: циркуляційний газ дотискають в компресорі 4, а частину газу продувають. Нагадаємо, що постійна продувка служить для виведення з процесу інертних газів. Оскільки синтез на низькотемпературних каталізаторах здійснюється за підвищеної концентрації двооксиду вуглецю, то вміст його

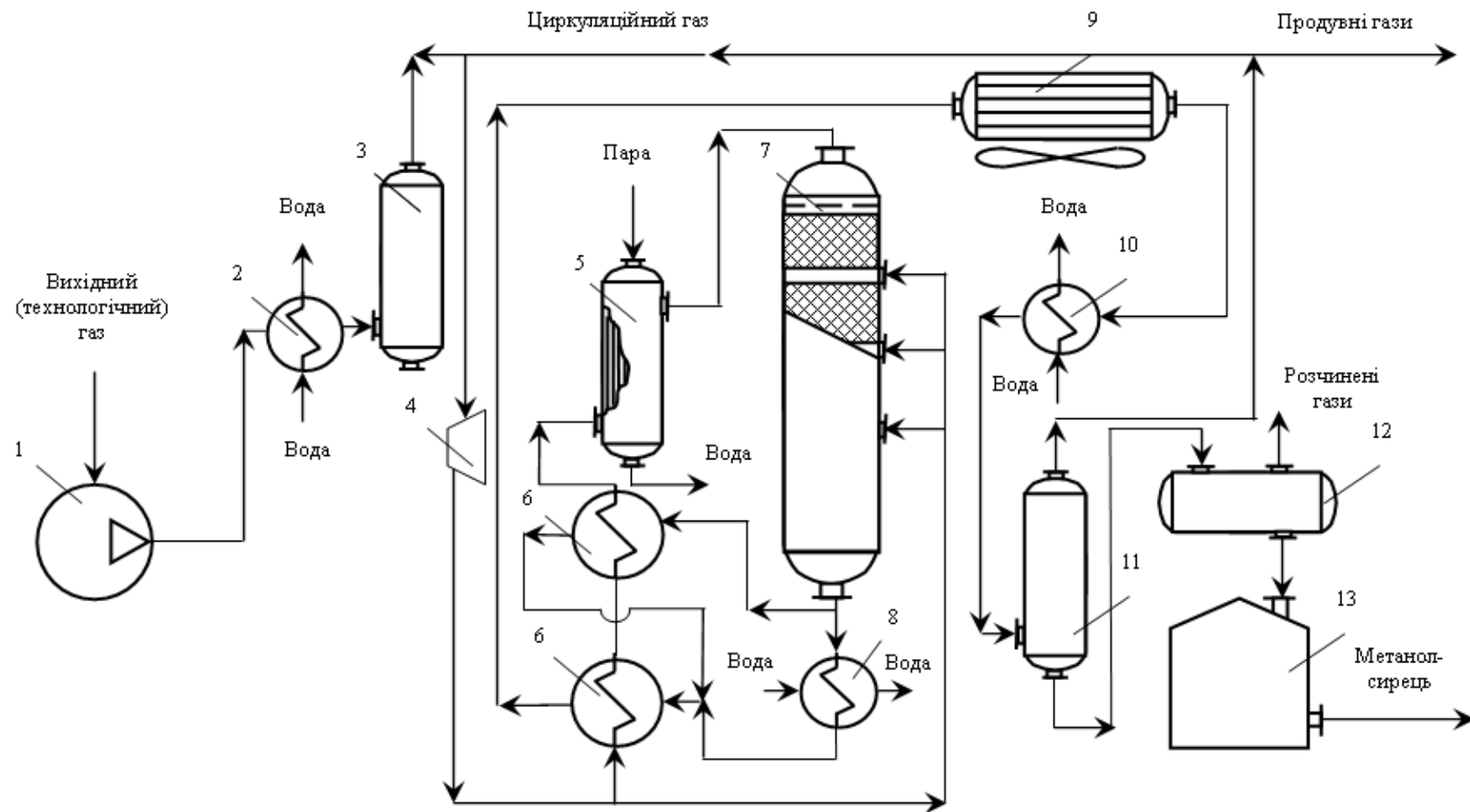
в танкових газах (газ десорбції в ємності (поз. 12)) досягає 40–60 % (об.). Як правило, після видалення метанолу ці гази разом із продувними спрямовують у котельні установки на спалювання.

В агрегатах виробництва метанолу використовують колони (реактори) синтезу таких типів:

- аксіального (осьового) з декількома шарами каталізатора й проміжним введенням холодного (байпасного) циркуляційного газу;
- аксіального з трубами охолодження в шарі каталізатора;
- радіального, в якому газ подається перпендикулярно вісі шару каталізатора. Перевага цих реакторів порівняно з аксіальними – менший гідравлічний опір руху газу. У цих реакторах можуть бути передбачені пристрої для відводу (підводу) теплоти з шару каталізатора.

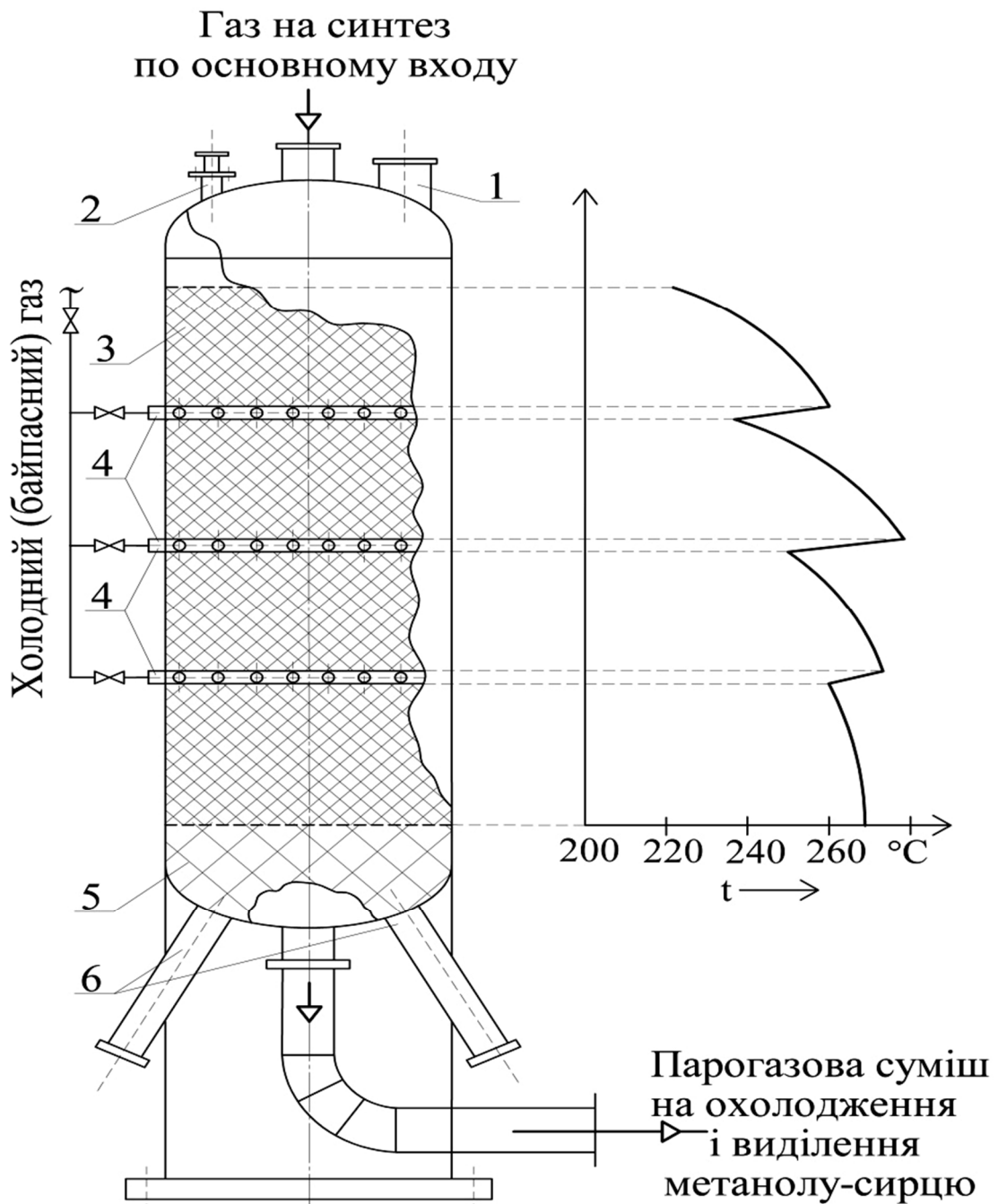
Сучасні агрегати синтезу метанолу мають високу продуктивність 900-2500 т/добу. У технологічних схемах виробництва метанолу, що працюють під тиском 5-10 МПа, в основному використовують поличні реактори синтезу (рисунок 21.5). Для регулювання температури в шарі каталізатора по висоті колони передбачені вводи холодного газу (байпасу). Змішування холодного газу з основним потоком здійснюється в спеціальних газових розподільниках.

Наступні стадії отримання метанолу-ректифікату передбачають очищення і ректифікацію метанолу-сирцю (розчин метанолу, води і органічних побічних продуктів).



1, 4 – компресори; 2, 10 – водяні холодильники; 3, 11 – сепаратори; 5 – паровий підігрівач; 6 – теплообмінник; 7 – реактор; 8 – підігрівач конденсату; 9 – повітряний холодильник; 12 – збірник; 13 – сховище метанолу-сирцю

Рисунок 21.4 – Схема синтезу метанолу-сирцю під тиском 5–9 МПа [3, 7, 8].



1 – люк; 2 – кишень термопари; 3 – каталізатор; 4 – розподільник газу;  
5 – кулі фарфорові; 6 – пристрій вивантаження каталізатора

Рисунок 21.5 – Реактор синтезу метанолу і температурний профіль [3, 7].

## Лекція 22. Електрохімічне виробництво водню

*Виробництво водню електролізом води. Теоретичні основи, технологічна схема і конструкція електролізерів. Методи зниження споживання електроенергії при електролізі.*

Світове виробництво водню на теперішній час сягає до 30 млн. т на рік. Із цієї кількості, 95 % використовується у хімічній промисловості, в тому числі для синтезу аміаку 55 % і метанолу 8,5 %. Кількість водню, що отримується електролітичним методом із води складає близько 3 % світового виробництва.

Якби водень був так само доступний як природний газ, він би став ідеальним паливом, яке не забруднює довкілля. Особливий інтерес представляє водень як акумулятор енергії - вторинний енергоносіє, який можна ефективно використовувати, наприклад, на електростанціях для покриття пікових навантажень. Крім того, застосування водню як енергоносія дає можливість передавати енергію на великі відстані з більш високим ККД, чим забезпечують сучасні системи.

Особливість одержання водню електролітичним методом полягає в тому, що в одному апараті отримують у чистому вигляді і водень, і кисень. Цей метод отримав застосування в ряді країн, що володіють значними ресурсами гідроенергії. Важливий цей метод і тому, що він є найбільш універсальним щодо використання первинних джерел енергії.

Водень має величезну перспективу у виробництві екологічно чистої енергії. Його запаси на Землі практично невичерпні. Він має високу питому (по масі) енергоємність, у 3-5 разів більшу за енергоємність бензину та нафти. В якості джерела енергії водень може використовуватися у металургії та хімічній промисловості, авіації, космічних апаратах та аерокосмічній промисловості в цілому, автомобільному та інших видах транспорту, в побуті. Поєднання принципів водневої енергетики з використанням енергії відновлювальних ресурсів дозволить у майбутньому замінити рідке вуглеводневе паливо, яке у світі буде вичерпано не більше ніж через 50-100 років.

Частка сонячних і вітрових електростанцій в структурі виробництва електроенергії України за 2020 рік складає 6,8 %. Встановлена потужність ВЕС і СЕС дорівнює 6,4 ГВт у 2020 р. Всього, сонячні і вітрові електростанції виробили 148,9 млрд кВт-год електроенергії за 2020 рік.

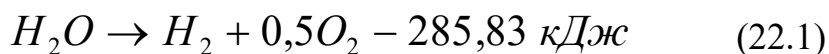
Відповідно до законопроекту України про «зелений» тариф (№36580), тариф на електроенергію в Україні, вироблену на сонячних і вітрових електростанціях, до 31.12.24 р не може бути дорожче 9 євроцентів за 1 кВт-год (2.97 грн), а з 1.01.25 р не може бути дорожче 8 євроцентів за один кВт-год (2.64 грн). Ці ціни згідно із законопроектом будуть діяти до 2030 р

Якщо виходити з того, що для виробництва водню буде використовуватися електроенергія поновлюваних джерел, то енергозатратна частина вартості водню (без врахування вартості демінералізованої води і витрат на виробництво) складе 15.2 грн/м<sup>3</sup> (без ПДВ). Для порівняння, на початок 2021 р. відпускна ціна природного газу становить близько 8 грн/м<sup>3</sup>, але має тенденцію для швидкого зростання. Власне, при цьому має зростати і ціна електроенергії.

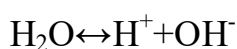
Фізико – хімічні основи отримання водню електролізом води

Особливість одержання водню електролітичним методом полягає в тому, що в одному апараті отримують у чистому виді і водень, і кисень.

При проходженні електричного струму через розчини електролітів на електродах відбувається розряд іонів і протікають пов'язані з цим хімічні реакції. Процес електролізу води з отриманням водню та кисню описується наступним сумарним рівнянням:

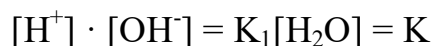
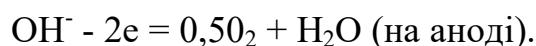
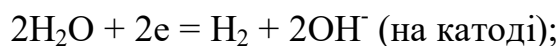


Чиста вода дуже незначно дисоціює на іони згідно з реакцією:

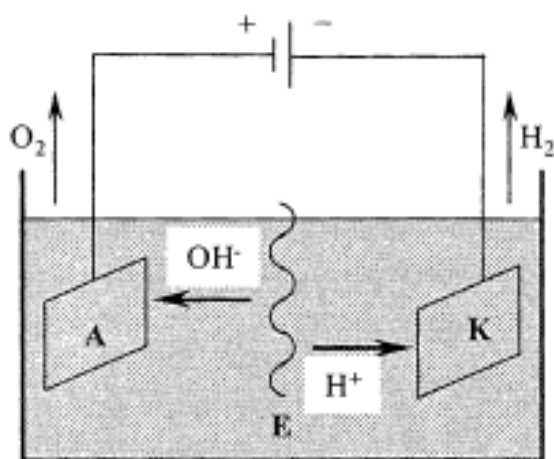


Якщо через електроліт пропускати постійний електричний струм, то в цьому разі відбувається переміщення іонів до полюсів.

Негативно заряджені іони  $\text{OH}^-$  переміщуються до позитивного полюса (анод), а позитивно заряджені іони  $\text{H}^+$  - до негативного полюса (катод). Схема переміщування іонів у електролітичній ванні наведена на рисунку 22.1. На катоді відбувається відновлення води з виділенням водню, на аноді вода окиснюється з виділенням кисню:



Ступінь дисоціації чистої води дуже незначна і її константа  $K$  при 290 К дорівнює  $0,56 \cdot 10^{-14}$ , а при 300 К –  $1,1 \cdot 10^{-14}$ .



A - анод; K - катод; E – електроліт (розчин KOH)

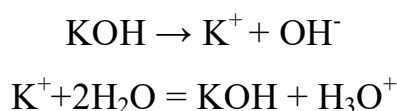
Рисунок 22.1 – Схема переміщування іонів у електролітичній ванні [1, 7].

Внаслідок незначного ступеня дисоціації води її питома електропровідність незначна і при 290 К складає  $0,04 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Тому при електролізі використовують водні розчини електролітів – кислот, лугів, солей. Окрім високої електропровідності, яка дозволить знизити втрати напруги на подолання омичного опору електроліту в комірці, електроліти, що застосовуються для електролізу води, повинні мати доступну ціну, такий іонний склад, щоб на катоді протікав тільки процес утворення водню (це визначається значенням електрохімічного потенціалу відповідної реакції відновлення або окиснення), а на аноді – кисню та бути мало агресивними.

Змінюючи склад, концентрацію та температуру електроліту та підбираючи умови, що визначають перенапругу (перш за все – матеріал електродів), можна змінювати перебіг електродних процесів у бажаному напрямку.

У промислових процесах електролізу води у теперішній час застосовують лише лужні електроліти – калію та натрію гідроксиди. Під час тривалої експлуатації установок електролізу води в розчині електроліту накопичуються сторонні іони, що вносяться з домішками гідроксидів та домішками живильної води. Тому періодично розчин електроліту треба замінювати або очищувати.

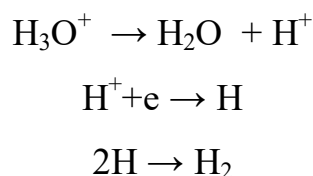
Згідно з сучасними теоріями, у луговому розчині під впливом електричного струму відбувається дисоціація молекул води й утворення гідроксид-іонів  $\text{OH}^-$  та іонів гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$ ). Наприклад:



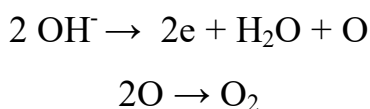
Сумарна реакція



Далі на катоді здійснюється дегідратація іонів гідроксонію з виділенням іонів  $\text{H}^+$ , їх розряд та утворення водню:



На аноді розряджаються гідроксид-іони і виділяється кисень:



У процесі електролізу води луг виконує роль переносника іонів і може виконувати цю роль тривалий час, а замість води, яка розклалась, безперервно вводять свіжу знесолену воду.

Характерною властивістю процесу електролізу води є те, що переважно розкладається  $\text{H}_2\text{O}$  (мол. маса 18), тоді як важка вода  $\text{D}_2\text{O}$  (мол. маса 20) накопичується в розчині. Незважаючи на те, що в звичайній воді міститься

всього лише 0,02% D<sub>2</sub>O, внаслідок переважного розкладання води, вміст важкої води в електроліті за умови рівноваги можна підвищити до 0,12%. Тому при електролізі води поряд з основними продуктами - воднем і киснем - можна отримати як побічний продукт, збагачений D<sub>2</sub>O, електроліт, із якого методом ректифікації (температура кипіння D<sub>2</sub>O складає 104,42 °С) виділяють важку воду в чистому вигляді.

#### Енергетичний баланс комірки

Електроліз води з виділенням газоподібних водню та кисню завжди спряжений з перебігом термодинамічно незворотних процесів. Напруга розкладу, тобто мінімальна напруга на комірці, за якої стає можливим процес електролізу з виділенням водню та кисню у вигляді газових пухирців (бульбашок), залежить від складу, температури та інтенсивності перемішування електроліту та від матеріалу електродів.

Фактичну напругу  $E_{\Sigma}$  на комірці у процесі електролізу води можна зобразити наступним чином:

$$E_{\Sigma} = e_a - e_k + \eta_k + \eta_a + e_{kn} + e_d + IR_e + IR_d + IR_m \quad (22.2)$$

де  $e_k$  і  $e_a$  – термодинамічні значення потенціалів катода та анода, В;

$\eta_k$  і  $\eta_a$  – перенапруги виділення водню на катоді та кисню на аноді, В;

$e_{kn}$  і  $e_d$  – величини концентраційної та дифузійної поляризації, В;

$I$  – сила струму, А;

$R_e$ ,  $R_d$  та  $R_m$  – опори електроліту, діафрагми, металевих провідників та контактів у комірці, Ом.

#### Теоретична напруга розкладання

Теоретична напруга розкладання  $E_0$  визначається різницею термодинамічно зворотних потенціалів анода та катода:

$$E_0 = e_a - e_k \quad (22.3)$$

Рівноважні потенціали катода та анода визначаються за законом Нернста:

$$e_k = e_k^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+} = -\frac{2,3RT}{F} pH \quad (22.4)$$

$$e_a = e_a^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+} = 1,23 - \frac{2,3RT}{F} pH \quad (22.5)$$

де  $e_k^0$  – стандартний потенціал катода, В;

$e_a^0$  – стандартний потенціал анода, В;

$R$  – універсальна газова стала, Дж/(моль·К);

$T$  – температура, К;

$F$  – стала Фарадея, Кл/моль;

$a_{H^+}$  – активність іону в розчині, моль/дм<sup>3</sup>.

З виразу (2.3) і (2.4) теоретична напруга розкладання  $E_0 = 1,23$  в.

#### Перенапруги виділення водню та кисню

Перенапруги виділення водню на катоді та кисню на аноді – значні складові загального балансу напруги електролітичної комірки. Їх величини залежать від багатьох факторів: матеріалу електрода, стану його поверхні, густини струму, температури, складу та концентрації електроліту, наявності у ньому різноманітних домішок, тривалості проведення процесу електролізу.

У промислових умовах при електролізі води з використанням як електроліту розчину КОН аноди виготовляються із нікелю, а катоди - із заліза. Згідно з даними табл. 22.1, загальна перенапруга на електродах при цьому складає 0,12 (гладкий нікель) + 0,08 (залізо) = 0,2 В. Застосування нікелю як анода доцільно ще і тому, що він у меншій мірі ніж інші метали піддається корозії під впливом атомарного кисню. Нікель часто застосовують і як катод. Покрите ним залізо має перенапругу чистого нікелю.

Таблиця 22.1 – Перенапряга електродів у 1 Н розчині КОН при кімнатній температурі і однакої щільності електричного струму

Метал	Перенапряга, В		Метал	Перенапряга, В	
	аноду (для O <sub>2</sub> )	катоду (для H <sub>2</sub> )		аноду (для O <sub>2</sub> )	катоду (для H <sub>2</sub> )
Гладка платина	0,43	0,01	Кобальт	0,12	0,067
Губчаста платина	0,23	0,005	Гладкий нікель	0,12	0,14
Залізо	0,23	0,08	Губчастий нікель	0,04	-

### Концентраційна та дифузійна поляризації

Концентраційна поляризація виникає у зв'язку зі змінами концентрації електроліту в ході процесу електролізу. Величина концентраційної електрорушійної сили (ЕРС) може бути розрахована за формулою:

$$e_{kn} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (22.6)$$

де  $C_1$  і  $C_2$  – концентрації електроліту відповідно у катодному та анодному просторах електролізера.

ЕРС дифузійної поляризації виникає на границі поділу аноліта та католіта через різницю чисел переносу аніона  $t_a$  та катіона  $t_k$ .

$$e_d = (t_a - t_k) \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (22.7)$$

### Спад напруги в електроліті та діафрагмі

При проходженні струму через електролітичну комірку спостерігається спад напруги, пов'язаний з подоланням опору електроліту та діафрагми, що відділяє анодний простір від катодного. Спад напруги, обумовлений подоланням опору електроліту, залежить від густини та довжини шляху струму в електроліті, від його питомого опору. Якщо електроди плоскі та розташовані паралельно один до одного, то при однакових розмірах анода і катода можна прийняти, що густина струму однакова по всьому перетину комірки. При цьому спад напруги на подолання опору електроліту може бути визначений з виразу:

$$IR_e = iS \frac{\rho_z l}{S} = i\rho_z l \quad (22.8)$$

де  $I$  – струм на комірці, А;

$i$  – густина струму, А/м<sup>2</sup>;

$S$  – перетин комірки, м<sup>2</sup>;

$\rho_z$  – питомий опір електроліту з урахуванням його збільшення за рахунок газонаповнення, Ом·м;

$l$  – відстань між поверхнями електродів, м.

Скорочення відстані між електродами дозволяє зменшити перенапругу на ванні. Вибір цієї відстані диктується, головним чином, типом електролізера і конструктивними міркуваннями. В існуючих електролізерах вона складає 10-50 мм.

Питомий опір електроліту залежить від ступеня його газонаповнення:

$$\rho_z = K\rho \quad (22.9)$$

де  $K$  – коефіцієнт збільшення питомого опору електроліту;

$\rho$  – питомий електричний опір чистого електроліту, Ом·м (довідкове значення).

Під газонаповненням розуміють відношення об'єму вологого газу, розподіленого у вигляді пухирців в електроліті, до загального об'єму газонаповненого електроліту:

$$b = \frac{V_G}{V_P + V_G} \quad (22.10)$$

де  $b$  – газонаповнення, частки;

$V_G$  і  $V_P$  – об'єми газової та рідкої фаз в електроліті, м<sup>3</sup>.

Діафрагма, що зазвичай застосовується для розділення газів, створює додатковий опір на шляху струму. Опір діафрагми  $R_d$ , Ом·м<sup>2</sup>, визначається опором електроліту в її порах та товщиною діафрагми та залежить також від її пористості та характеру пор:

$$R_{\delta} = \rho l K_{\delta} \quad (22.11)$$

де  $\rho$  – питомий опір електроліту, Ом·м;

$l_{\delta}$  – товщина діафрагми, м;

$K_{\delta}$  – коефіцієнт збільшення опору діафрагми, що враховує пористість діафрагми та структуру її пор.

Виходячи з даних по електропровідності електролітів на рисунках 22.2 і 22.3, як електроліт в основному застосовують 30%-й розчин КОН, що має найбільшу електропровідність. яка при 290 К складає  $0,54 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  і з підвищенням температури на кожний градус зростає приблизно на 2 %.

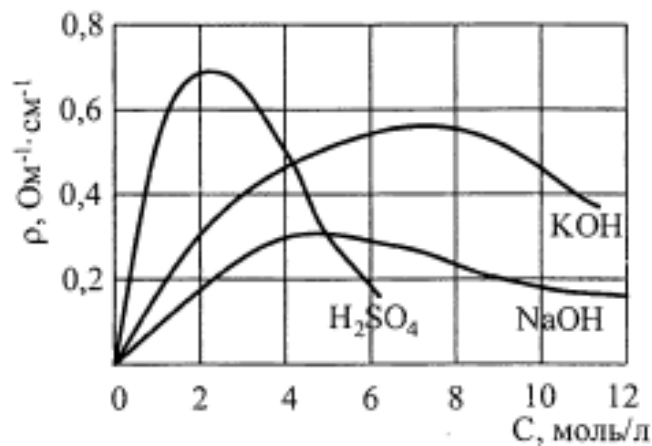
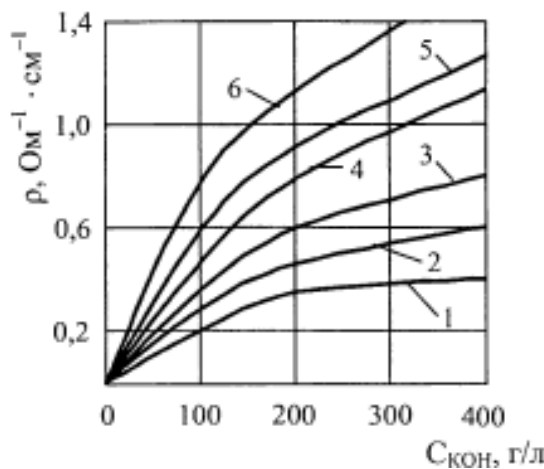


Рисунок 22.2 – Залежність питомої електропровідності розчинів від їх концентрації [1, 7].



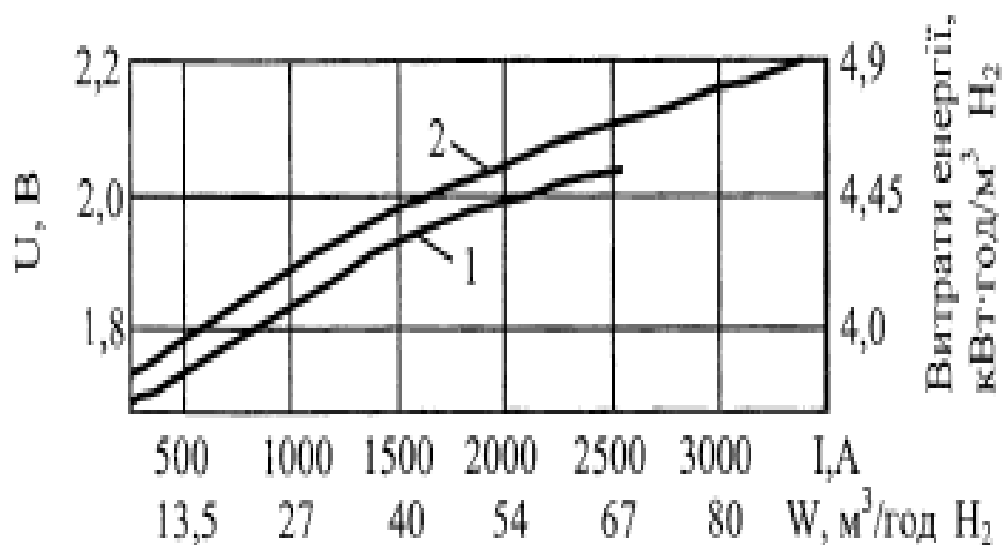
Значення Т, К: 1 - 273; 2 - 293; 3 - 313; 4- 333; 5 - 353; 6- 373

Рисунок 22.3 – Залежність електропровідності ( $\rho$ ) розчинів КОН від його концентрації і температури [1, 7].

Температурний градієнт електропровідності 29,4 %-го розчину КОН складає 0,021. Враховуючи це, електроліз води необхідно проводити при підвищених температурах близько 350 К, але не більше, оскільки збільшується корозія електродів, діафрагм, ванни і винесення пари води.

Фактично у ваннах різноманітних конструкцій напруга на їх клемах знаходиться в межах 2,0-2,8 В. З перебігом часу внаслідок поступового перетворення частини КОН у  $K_2CO_3$  (електропровідність 30 %-го розчину  $K_2CO_3$  при 290 К складає  $0,222 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) і накопичення в електроліті забруднень (хлоридів) напруга на ванні підвищується.

Велике значення має визначення оптимального коефіцієнта корисної дії ванни. Його можна визначити як відношення теоретично необхідних витрат електроенергії до фактичних. В промислових умовах ККД установок для електролізу води складає 70-75 %. Зростання густини струму від 400 до 1000  $\text{А}/\text{м}^2$  приводить до підвищення напруги на 0,2-0,3 В. Якщо далі підвищувати щільність струму, напруга збільшується ще в більшій мірі. Співвідношення між витратами і силою електричного струму  $I$ , напругою  $U$  і продуктивністю  $W$  двох типів електролізерів фірми "Бамаг" подані на рисунку 22.4.



1 - для електролізера старої конструкції; 2 - для нової конструкції

Рисунок 22.4 – Залежність показників електролізерів фірми "Бамаг" від напруги на комірці [1, 7].

Необхідний температурний режим (340-350 К) підтримується за рахунок переходу частини електричної енергії в теплоту. Вся енергія, що витрачається на подолання перенапруги, виділяється у вигляді джоулевого тепла, за рахунок якого здійснюється нагрівання електроліту і ванни. В електролізерах великої потужності частина тепла, що виділяється, відводиться водою, яка циркулює в холодильниках ванни.

У випадку сталих сили току, напруги і опору джоулева теплота:

$$Q=I^2 \cdot R \cdot t = I \cdot U \cdot t \quad (t - \text{час}).$$

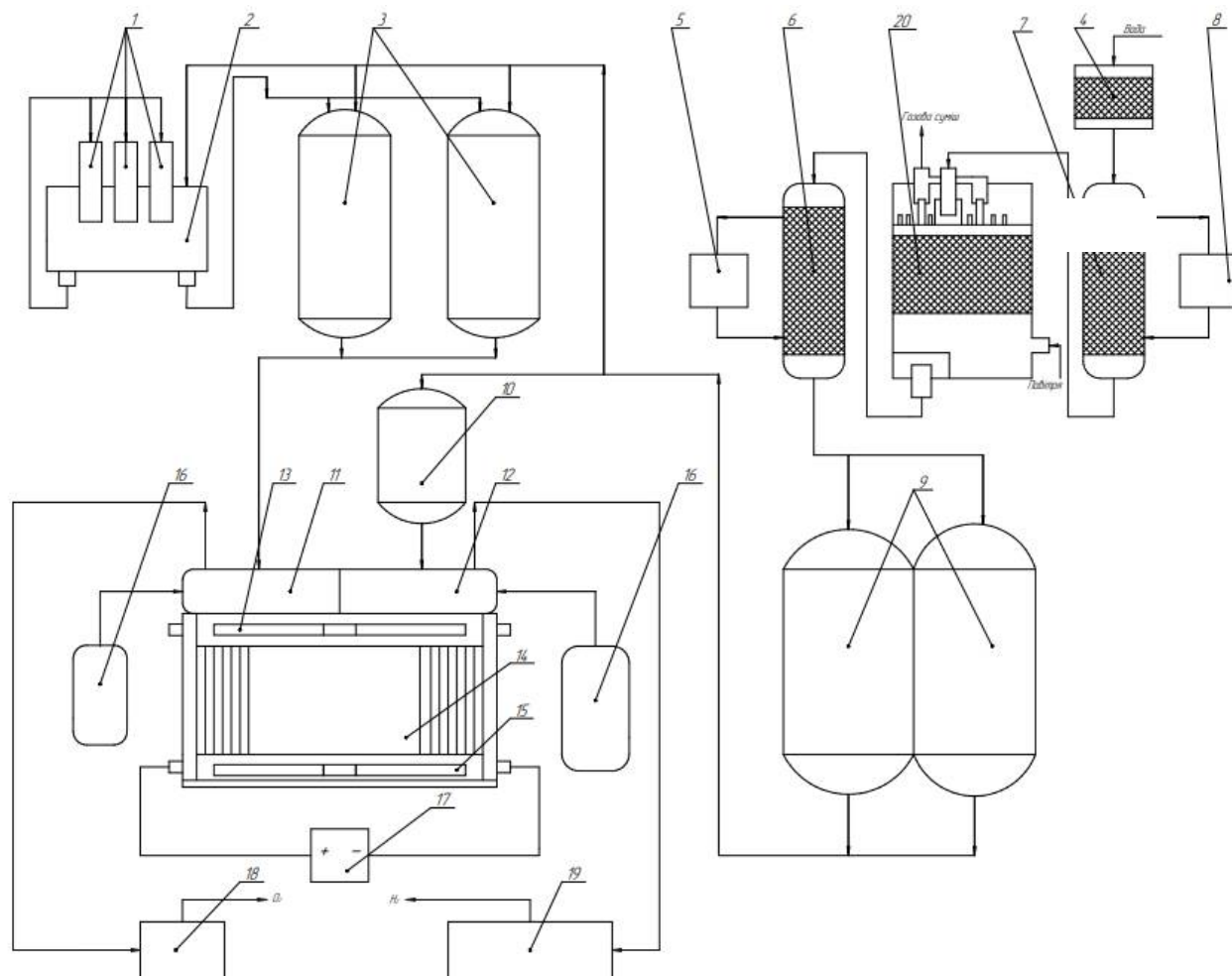
Внаслідок підвищеної температури електроліту разом з газами, які видаляються з ванни випаровується велика кількість води. Витрати води на 1 м<sup>3</sup> водню і 0,5 м<sup>3</sup> кисню складають 0,85-0,9 л.

Треба відзначити, що електролітичні водень і кисень містять велику кількість туманоподібного лугу. 1 м<sup>3</sup> водню безпосередньо після ванни містить близько 50 мг КОН, а 1 м<sup>3</sup> кисню приблизно 150-250 мг КОН.

#### Опис технологічної схеми виробництва

Технологічна схема промислового виробництва водню великої потужності електролітичним методом представлена на рисунку 22.5. Очищена від механічних домішок у піщаному фільтрі 4 промислова вода піддається іонообмінному очищенню від хімічних домішок (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; та ін.) на Н-катионітному 7 та ОН-аніонітному 6 фільтрах і надходить у збірник живильної води 9. Між двома фільтрами встановлено декарбонізатор 20. Справа в тому, що при обміні катіонів у воду переходить Н<sup>+</sup> і вода підкислюється. Внаслідок цього гідрокарбонати розкладаються до двооксиду карбону і воду. В свою чергу це знижує навантаження на аніоніт. Іоніти періодично регенерують розчином кислоти з ємності 8 (катионіт) і лугу з ємності 5 (аніоніт). Очищена вода використовується для виготовлення електроліту і підживлення електролізерів. Приготування електроліту, необхідного для заповнення електролізерів, проводиться вимиванням твердого лугу з барабанів 1 в баку - розчиннику 2, звідки луг поставляється в баки 3 для збереження і розведення

електроліту. Після розведення лугу очищеною водою до заданої концентрації ( $400 \text{ г/дм}^3 \text{ KOH}$ ) електроліт через кисневий ліхтар подається в електролізер. Поповнення електролітом проводиться періодично при зниженні концентрації електроліту в електролізері.



1 - барабани з твердим лугом; 2 - бак - розчинник лугу; 3 - баки для зберігання електроліту; 4 - фільтр для очищення води від механічних домішок; 5 - ємність для лужного регенераційного розчину; 6, 7 - аніонітовий і катіонітовий фільтри для іонообмінної обробки води; 8 - ємність для кислотного регенераційного розчину; 9 - ємність для зберігання очищеної води; 10 - напірний живильний бак; 11, 12 - кисневий і водневий газозбирачі, що одночасно є промивачами газів, буферною ємністю та зрівнювачем перепаду тиску газу; 13 - газові канали; 14 - електролізер; 15 - живильний канал; 16 - балони з азотом для продувки електролізера; 17 - джерело струму; 18 - кисневий газгольдер; 19 - водневий газгольдер; 20 - декарбонізатор.

Рисунок 22.5 - Технологічна схема промислового виробництва водню великої потужності [1, 7].

Зі збірника 9 вода перекачується в живильний бак 10, який розташовують вище рівня розчину в електролізері. Звідси вода самопливом надходить через водневий газовий ліхтар у газозбирач водню 12 на підживлення електролізера.

Водень і кисень, що отримані в комірках, разом з електролітом через відповідні газозбірні канали надходять у розширювач, де відокремлюється основна кількість електроліту, що надходить у середню камеру електролізера, а гази надходять відповідно у водневий і кисневий конденсатори. Конденсатори являють собою теплообмінні апарати, в яких відбувається охолодження газів і відділення винесених бризок електроліту. Кінцеве охолодження й очищення газів від електроліту відбувається в газозбирачах водню і кисню 11, 12. З газозбирачів гази надходять через газові ліхтарі у газгольдери. При необхідності проводиться сушіння газів в осушувачах, що заповнюються силікагелем або алюмогелем. Періодично відбувається регенерація осушувача нагрівом до температур 573-623 К.

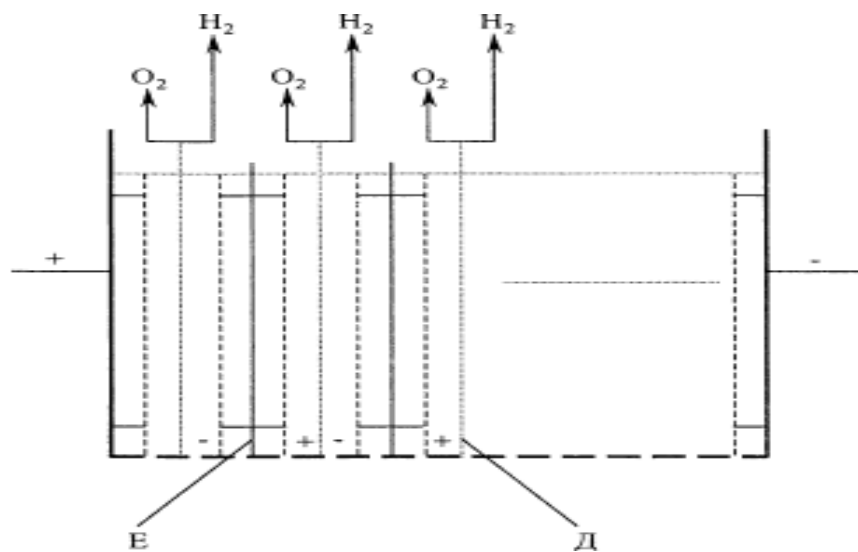
Для одержання водню високої чистоти проводять його очищення від туману електроліту в насадкових фільтрах, що заповнені скляною ватою, а домішки кисню відновлюють воднем у контактних апаратах, заповнених паладійованим азбестом. Потім водень охолоджують у холодильнику і сушать у колоні, наповненій силікагелем чи алюмогелем.

Азот при виробництві водню застосовується для продування апаратів та трубопроводів від водню і повітря під час пуску і зупинці цеху, для гасіння загоряння водню при його витоку з апаратів і трубопроводів.

### Конструкція електролізерів

У промислових умовах для електролізу води використовують ванни з монополярними і особливо з біполярними електродами. Ванни першого типу, в яких електричний струм підводиться до кожної електролітичної комірки, характеризуються низькою напругою на ванні і великою силою струму. У ваннах з біполярними електродами струм підводиться до крайніх комірок. У результаті деполяризації один бік біполярного електрода служить катодом, а

другий - анодом. Такі електролізери характеризуються невеликою силою струму і високою напругою. Схема біполярної ванни фільтр-пресового типу зображена на рис. 22.6.



Е – електрод, Д – діафрагма

Рисунок 22.6 – Схема ванни фільтр-пресового типу з біполярними електродами [1, 7].

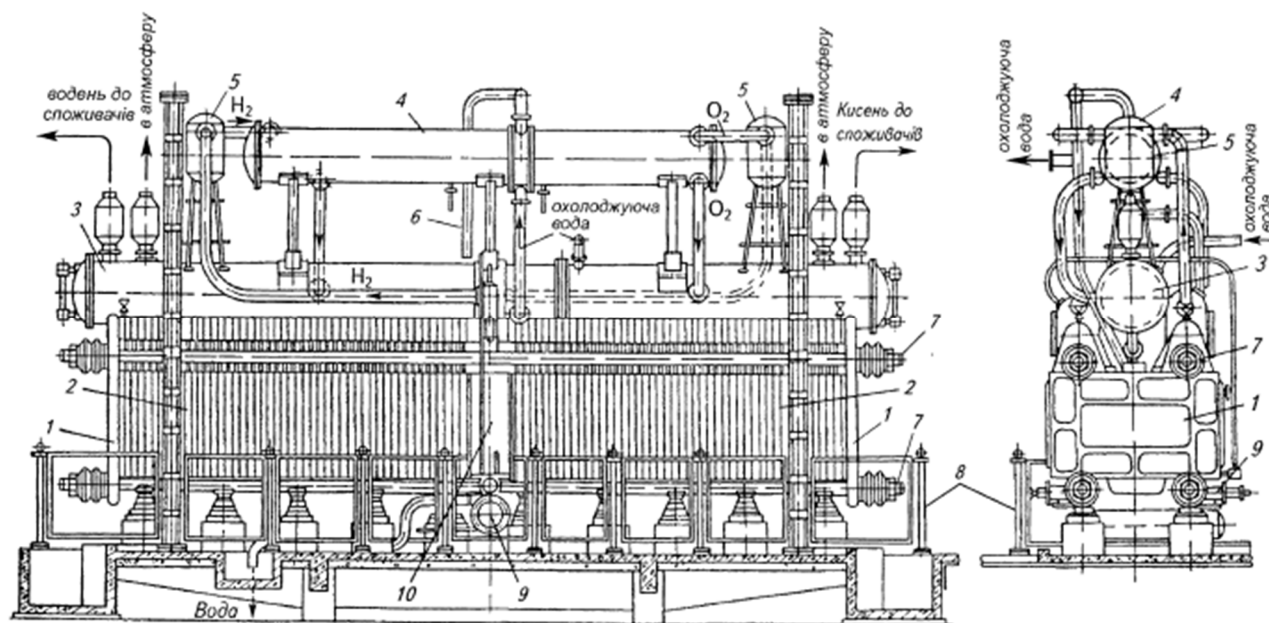
Ванна з монополярними електродами улаштована більш просто, але займає і більшу площу, в той час як ванни біполярного типу більш складно, але продуктивність одиниці їх об'єму дуже велика і вони займають значно меншу площу при тій же потужності.

Конструкція вітчизняної фільтр-пресової ванни типу ФВ-500 з біполярними електродами подана на рис. 22.7.

Характеристики апарату: продуктивність за воднем 500 м<sup>3</sup>/год, за киснем – 250; сила току 7500-8000 А, напруга на 1 комірку 2,3 В, на весь електролізер 365 В; потужність 2880 кВт, витрата електроенергії на 1 м<sup>3</sup> водню 5,76 кВт·год; габаритні розміри, мм: довжина – 13500, ширина – 3400, висота – 6600. Маса в робочому стані 145 т, об'єм електроліту 35 м<sup>3</sup>.

Електролізер складається зі 160 комірок шириною по 2,25 м і висотою 1,6 м. Діафрагмою служить азбестова тканина, армована дротом із нікелю і затиснута у металеву раму. Кожний електрод складається із середнього основного і двох виносних електродів, які скріплені між собою. Суцільний

основний електрод, що служить роздільною стінкою комірки, виконують із сталевого листа товщиною 3 мм, виносні електроди виготовляються із перфорованих сталевих листів товщиною 2 мм. Між рамою з діафрагмою і електродом прокладають шар ізолюючого ущільнення. Всі комірки щільно притиснуті одна до одної за допомогою чотирьох стяжних болтів, які проходять через кінцеві сталеві плити.



1 - стяжні плити; 2 - корпус, що складається з комірок (сам електролізер); 3 - газозбірники; 4 - уловлювачі бризок; 5 - холодильники - конденсатори газів; 6 - лінія підводу охолоджуючої води в середню камеру; 7 - стяжні болти; 8 - загорода; 9 - фільтр для електроліту; 10 - середня камера

Рисунок 22.7 – Електролізер ФВ-500 [1, 7].

У верхній частині кожної комірки знаходяться два отвори для відводу водню і кисню, що утворюються в електролізері. Для відділення бризок електроліту й охолодження газів зверху електролітичних комірок розташовані пастки, конденсатор і газозбірник. Конденсатор і газозбірник розподілені глухою перегородкою на дві частини, одна з яких призначена для охолодження і промивки водню, а друга – кисню. В кожній із двох частин газозбірника знаходиться трубчастий холодильник. Зі збірників газу відводяться через триходовий кран в колектор або атмосферу. Як правило, всі електролізери

з'єднуються загальними газопроводами, по яких газу направляються в газгольдери. В середній частині ванни знаходиться холодильник для охолодження електроліту. Поверхня теплообміну складає приблизно 70 м<sup>2</sup>. Під середньою камерою знаходиться фільтр для вилучення з електроліту механічних домішок, головним чином азбестових волокон.

### **Лекція 23. Виробництво водню газифікацією вугілля**

*Перспективи процесів газифікації твердих палив та їх класифікація. Фізико-хімічні основи газифікації. Технологічні схеми.*

#### **Виробництво водню газифікацією вугілля**

Сучасні технології отримання водню і водневмісних газів базуються на використанні природного газу і нафти. В умовах обмежених запасів нафти і газу в Україні виникає необхідність перегляду структури паливно-енергетичного комплексу країни і переорієнтація його на більш широке застосування вугілля. За геологічними запасами викопного вугілля Україна посідає перше місце в Європі і восьме місце в світі. Розвідані запаси вугілля в Україні складають 34,0 млрд. т умовного палива або близько 50 млрд. т (станом на 1998 р.). Прогнозні запаси – близько 120 млрд. т. В структурі балансових запасів представлені всі марки вугілля від бурого до високометаморфізованих антрацитів. Вугілля характеризується порівняно великою зольністю – близько 25 % і високою сірчистістю – 2,5 %.

Газифікація різноманітних марок кам'яного вугілля являється універсальним методом його переробки. Цю універсальність можна розглядати у трьох напрямках.

По-перше, газифікації піддаються усякі тверді палива, починаючи з торфу і бурого вугілля і закінчуючи кам'яним вугіллям і антрацитом, незалежно від їх хімічного складу, складу зольної частини, домішок сірки, розміру кусків, вологості та інших властивостей.

По-друге, методами газифікації твердого палива можна отримувати

горючі гази будь-якого складу, починаючи від чистих водню, оксиду карбону (II), метану, їх сумішей в різноманітних пропорціях, придатних для синтезу аміаку, метанолу, оксосинтезу і закінчуючи генераторним газом, який можна використовувати для енергетичних установок різноманітних типів і призначення.

І по-третє, немало важливою особливістю методів газифікації твердого палива є їх масштабні зміни. Газогенераторні установки можуть обслуговувати великі хімічні комбінати, які випускають мільйони тон у рік аміаку або метанолу, постачати горючий газ на ТЕЦ і в той же час забезпечувати газом невеликі автономні енергетичні і хімічні установки (наприклад газогенераторні установки для автомобілів), селища і міста, невеликі машинобудівні, хімічні та інші заводи.

Взагалі процеси газифікації твердого палива можна розділити на два основних класи:

- Автотермічні процеси газифікації, при яких теплота, яка необхідна для проведення ендотермічних реакцій, для нагрівання сполук, які підлягають газифікації до 900-1200 °С, здійснюють за рахунок спалювання в кисні частини газифікуючого палива до  $\text{CO}_2$ . Ці процеси протікають одночасно в об'ємі одного газогенератора.

- В алотермічних процесах газифікації спалювання палива і його газифікація розподілені і теплота для проведення процесу газифікації підводиться через теплопередавальну стінку всередині єдиного газогенераторного об'єму або за допомогою автономно нагрітого носія, який вводиться в середовище, яке газифікується.

Газифікація – високотемпературний процес взаємодії вуглецю палива з окиснювачами, що проводиться з метою отримання суміші горючих газів ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ). Як окиснювачі або газифікуючі агенти застосовують кисень, водяну пару або суміш цих речовин. У залежності від складу, співвідношення початкових речовин, температури, тривалості взаємодії можна отримати газові суміші різного складу.

Вибір виду газифікації визначається багатьма факторами, такими як склад генераторного газу, який необхідно отримати, подальше його використання (газ для енергетичних установок, синтез-газ для виробництва аміаку, метанолу чи водню та ін.).

З метою отримання газу високої теплоти згорання ( $30-35 \text{ МДж/м}^3$ ) для спалювання в циклах вироблення електроенергії використовують паро-кисневу, паро-киснево-вуглекислотну, киснево-вуглекислотну та кисневу газифікації.

З метою отримання середньо- (теплота згорання  $12-18 \text{ МДж/м}^3$ ) та низькокалорійних ( $6-7 \text{ МДж/м}^3$ ) паливних газів використовують паро-киснево-повітряну, пароповітряну та повітряну газифікації.

З метою отримання газу для синтезу метанолу, водню, моторних палив та продуктів оксо-синтезу використовують паро-кисневу та кисневу газифікацію.

З метою отримання газу для синтезу аміаку використовують паро-киснево-повітряну газифікацію.

Газифікації може бути піддано більшість відомих видів твердих горючих копалин. При цьому можна отримати газ заданого складу або заданої теплоти згорання, так як ці показники значною мірою визначаються температурою, тиском і складом дуття.

Процес газифікації твердого палива можна охарактеризувати як сукупність гетерогенних і гомогенних реакцій, в результаті яких утворюється суміш  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , в якості основних паливних компонентів цільового газу. Ці реакції достатньо повно описуються рівняннями, наведеними в таблиці 23.1 [7], і охоплюють усі стадії різноманітних методів газифікації.

Із всіх хімічних реакцій, які відбуваються у процесах газифікації твердих палив, найбільше впливають на рівноважний склад газу реакція повного горіння вуглецю палива (23.1), реакція Будуара (23.6), реакція розкладення водяної пари (23.4), реакція гідрування вуглецю (23.9), реакція водяного газу (23.7) і реакція метанування оксиду вуглецю (23.10). Власно реакціями газифікації вуглецю твердого палива є сильно ендотермічні реакції (23.4) та (23.6).

Таблиця 23.1 – Реакції, які проходять при газифікації твердого палива

№ реакції	Реакція	Тепловий ефект реакції*, ΔН, кДж/моль
Реакції горіння і газифікації		
1	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	- 393,6
2	$C + 0,5O_2 \leftrightarrow CO$	- 110,6
3	$CO + 0,5O_2 \leftrightarrow CO_2$	- 283,0
4	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+ 131,5
5	$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$	+ 88,8
6	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+ 172,5
7	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	- 41,17
8	$H_2 + 0,5O_2 \leftrightarrow H_2O$	- 286,0
9	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	- 74,9
10	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	- 206,4
11	$2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	- 247,4
Побічні процеси		
12	$0,5S_2 + H_2 \leftrightarrow H_2S$	- 20,1

Примітка: \* Зі знаком (-) – екзотермічний процес, зі знаком (+) – ендотермічний процес.

Тому процес газифікації вуглецю твердого палива потребує підведення значної кількості високотемпературного тепла посереднім шляхом (алотермічний процес газифікації), або за рахунок одночасного спалювання частини твердого палива, що підлягає газифікації, до  $CO_2$  (автотермічний процес).

За допомогою наступних трьох реакцій можна довести термодинамічну залежність всіх інших реакцій.



Константи рівноваги цих реакцій за температури  $T$ ,  $K$  визначають з наступних формул:

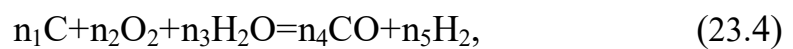
$$Kp1 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}; \quad Kp2 = \frac{(P_{CO} \cdot P_{H_2O})}{(P_{CO_2} \cdot P_{H_2})}; \quad Kp3 = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2};$$

$$\lg K_{p1} = -8947,7/T + 2,4673 \cdot \lg(T) - 0,0010824 \cdot T + 1,16 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2,772;$$

$$\lg K_{p2} = -2217,5/T - 0,297 \cdot \lg(T) - 0,0003525 \cdot T + 5,08 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 3,26;$$

$$\lg K_{p3} = 3348/T - 5,95 \cdot \lg(T) + 0,00186 \cdot T - 1,095 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 11,79.$$

Кафедрою ТНР, В та ЗХТ [1] розроблено алгоритм термодинамічного розрахунку, що базується на попередньому визначенні вихідних об'ємів газів, що утворюються при взаємодії певної кількості вугілля (з врахуванням і без нього його зольності) з окисниками згідно умовно незворотної бруто реакції (23.4):



де  $n_1 = 2, n_2 = 1, n_3 = 0, n_4 = 2, n_5 = 0$  для повітряного дуття;

$n_1 = 1, n_2 = 0, n_3 = 1, n_4 = 1, n_5 = 1$  для парового дуття;

$n_1 = 3, n_2 = 1, n_3 = 1, n_4 = 3, n_5 = 1$  для паро-киснево-повітряного дуття;

Цей прийом дозволяє задати кількість і склад вихідного газу, що за оборотними реакціями (23.1-23.3) визначає рівноважний склад генераторного газу.

Застосування парового дуття безперспективне тому, що можлива тільки періодична реалізація газифікації. У випадку повітряного дуття отримують низькокалорійний газ. Відмітимо, що безперервна автотермічна газифікація вугілля можлива з використанням паро-киснево-повітряного дуття або паро-кисневого дуття. Саме тому цей промислово важливий варіант і розглядається далі за текстом.

Щоб визначити рівноважний склад генераторного газу, необхідно розрахувати ступені перетворення:  $x$  – по CO,  $y$  – по CO<sub>2</sub>, та  $z$  – по H<sub>2</sub> реакцій (23.1 - 23.3), відповідно. Для цього складена система 3-х рівнянь (23.5) – залежності констант рівноваги від рівноважних концентрацій (парціальних тисків) відповідних компонентів, виражених через їх вихідні об'єми та ступені перетворення.

Рівноважний склад генераторного газу можна визначити за наступними рівняннями, м<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned}
V^k_{CO} &= V^0_{CO} - V^0_{CO} \cdot x + (V^0_{CO} \cdot x/2 + V^0_{CO_2}) \cdot y; \\
V^k_{CO_2} &= V^0_{CO_2} + V^0_{CO} \cdot x/2 - (V^0_{CO} \cdot x/2 + V^0_{CO_2}) \cdot y; \\
V^k_{H_2O} &= V^0_{H_2O} + (V^0_{CO} \cdot x/2 + V^0_{CO_2}) \cdot y; \\
V^k_{H_2} &= V^0_{H_2} - V^0_{H_2} \cdot z - (V^0_{CO} \cdot x/2 + V^0_{CO_2}) \cdot y; \\
V^k_{CH_4} &= V^0_{CH_4} + V^0_{H_2} \cdot z/2; \\
V^k_{N_2} &= V^0_{N_2},
\end{aligned}$$

де  $V^k_i$  – об’єм компоненту генераторного газу у стані рівноваги;

$V^0_i$  – об’єм компоненту вихідного газу – визначення цих об’ємів робиться в попередніх розрахунках згідно стехіометрії реакції (23.4) з врахуванням кількості і складу вугілля та дуття.

Оскільки молярна частка компоненту  $N^k_i = V^k_i / \sum V^k_i$ , а його парціальний тиск  $P^k_i = N^k_i \cdot P$  ( $P$  – загальний тиск, атм), після ряду перетворень система трьох рівнянь приймає вид:

$$\begin{aligned}
K\delta 1 &= \frac{(V^0_{CO} - V^0_{CO} \cdot x + (V^0_{CO} \cdot x/2 + V^0_{CO_2}) \cdot y)^2 \cdot P}{(V^0_{CO} - V^0_{CO} \cdot x/2 + V^0_{CO_2} + V^0_{H_2O} + V^0_{H_2} - V^0_{H_2} \cdot z/2 + V^0_{CH_4} + V^0_{N_2}) \cdot (V^0_{CO_2} + V^0_{CO} \cdot x/2 - (V^0_{CO} \cdot x/2 + V^0_{CO_2}) \cdot y)} \\
K\delta 2 &= \frac{(V^0_{CO} - V^0_{CO} \cdot x + (V^0_{CO} \cdot x/2 + V^0_{CO_2}) \cdot y) \cdot (V^0_{H_2O} + (V^0_{CO} \cdot x/2 + V^0_{CO_2}) \cdot y)}{(V^0_{CO_2} + V^0_{CO} \cdot x/2 - (V^0_{CO} \cdot x/2 + V^0_{CO_2}) \cdot y) \cdot (V^0_{H_2} - V^0_{H_2} \cdot z - (V^0_{CO} \cdot x/2 + V^0_{CO_2}) \cdot y)} \\
K\delta 3 &= \frac{(V^0_{CH_4} + V^0_{H_2} \cdot z/2) \cdot (V^0_{CO} - V^0_{CO} \cdot x/2 + V^0_{CO_2} + V^0_{H_2O} + V^0_{H_2} - V^0_{H_2} \cdot z/2 + V^0_{CH_4} + V^0_{N_2})}{(V^0_{H_2} - V^0_{H_2} \cdot z - (V^0_{CO} \cdot x/2 + V^0_{CO_2}) \cdot y)^2 \cdot P}
\end{aligned} \tag{23.5}$$

Система рівнянь (23.5) є універсальною для всіх вище згаданих видів дуття. Рішення системи здійснювалося в середовищі MathCAD. З метою перевірки адекватності запропонованої математичної моделі у вигляді системи трьох рівнянь (23.5), виконано розрахунок для ідеального вугілля і стехіометричної кількості пари і кисню (повітря збагачене киснем):  $n_2 = 1$ ,  $n_3 = 1$  для реакції (23.4). Результати надано у таблиці 23.2. Відхилення отриманих результатів від довідкових даних є незначним і знаходиться в межах прийнятної похибки, що дозволяє використовувати цю модель в розрахунках з реальними складами вугілля та дуття.

Особливістю запропонованої математичної моделі є можливість складання матеріального балансу, при цьому розраховується необхідна кількість дуття

певного складу на задану масу вугілля – стовпчик 2, кількість вихідного газу, що утворюється згідно реакції (23.4) – стовпчик 3, кількість і склад отриманого генераторного газу – стовпчики 4-6.

Таблиця 23.2 – Результати розрахунків рівноважного складу генераторного газу, отриманого з ідеального вугілля

Температура 900 °С, тиск 20 атм., об'ємне співвідношення в дутті: N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> = 1; H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> = 1						
Компонент	Прихід, кг	Вихідний газ, кг	Витрата в стані рівноваги, кг	Рівноважний об'єм, м <sup>3</sup> .	Рівноважний склад, % об.	Довідкові дані, % об.
1	2	3	4	5	6	7
Вугілля	100,00		19,20			
Пар	50,00					
O <sub>2</sub>	88,89					
N <sub>2</sub>	77,78					
CO <sub>2</sub>		0,00	52,65	26,804	9,98	11,05
CO		233,33	150,78	120,624	44,93	43,10
H <sub>2</sub>		5,56	3,84	43,001	16,02	16,10
CH <sub>4</sub>		0,00	2,42	3,393	1,26	1,04
N <sub>2</sub>		77,78	77,78	62,222	23,18	23,42
H <sub>2</sub> O		0,00	9,99	12,435	4,63	5,29
Всього	316,67	316,67	316,67	268,479	100,00	100,00

Таблиця 23.3 – Вплив температури на параметри газифікації (тиск 20 атм., об'ємне співвідношення в дутті: N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 1; H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> = 1)

Тем-ра	Маса	Ступінь перетворення			Рівноважний склад газу, %					
		T, °C	m, kg	x	y	z	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
900	19,2	0,42	0,317	0,109	9,98	44,93	16,02	1,26	23,2	4,631
1000	7,561	0,177	0,354	0,076	3,64	54,59	17,67	0,81	21,3	2,0
1050	4,451	0,11	0,378	0,063	2,13	56,88	18,21	0,66	20,8	1,3
1100	2,576	0,069	0,403	0,052	1,26	58,21	18,61	0,53	20,5	0,854
1150	1,474	0,044	0,427	0,043	0,76	58,96	18,91	0,44	20,4	0,57
1200	0,829	0,028	0,45	0,036	0,47	59,4	19,14	0,36	20,2	0,389
1300	0,223	0,013	0,491	0,025	0,20	59,8	19,43	0,26	20,1	0,192

Таблиця 23.4 – Вплив температури на параметри газифікації (тиск 20 атм., об’ємне співвідношення в дутті:  $N_2/O_2 = 1$ ;  $H_2O/O_2 = 2$ )

Тем-ра	Маса	Ступінь перетворення			Рівноважний склад газу, %					
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
600	41,488	0,997	0,098	0,505	31,734	3,643	8,193	5,938	23,52	26,971
700	31,836	0,791	0,071	0,463	27,732	11,846	13,571	5,047	21,823	19,98
800	14,381	0,417	-0,571	0,387	18,949	26,888	18,718	3,734	19,299	12,411
860	0,857	0,128	-2,741	0,333	12,742	37,03	21,161	2,95	17,726	8,39
865	-0,281	0,104	-3,37	0,328	12,254	37,821	21,339	2,889	17,605	8,093
870	-1,411	0,08	-4,636	0,324	11,774	38,597	21,512	2,829	17,486	7,802

Внаслідок можливого протікання реакції (23.1), що проявляється особливо при низьких температурах, в стовпчику 4 надано масу вуглецю, що не прореагував.

В таблицях 23.3 і 23.4 надано вплив температури і складу дуття на результати розрахунків маси вугілля, що не прореагувало (вихідна маса дорівнює 100 кг), ступенів перетворення за реакціями (23.1-23.3) і рівноважного складу.

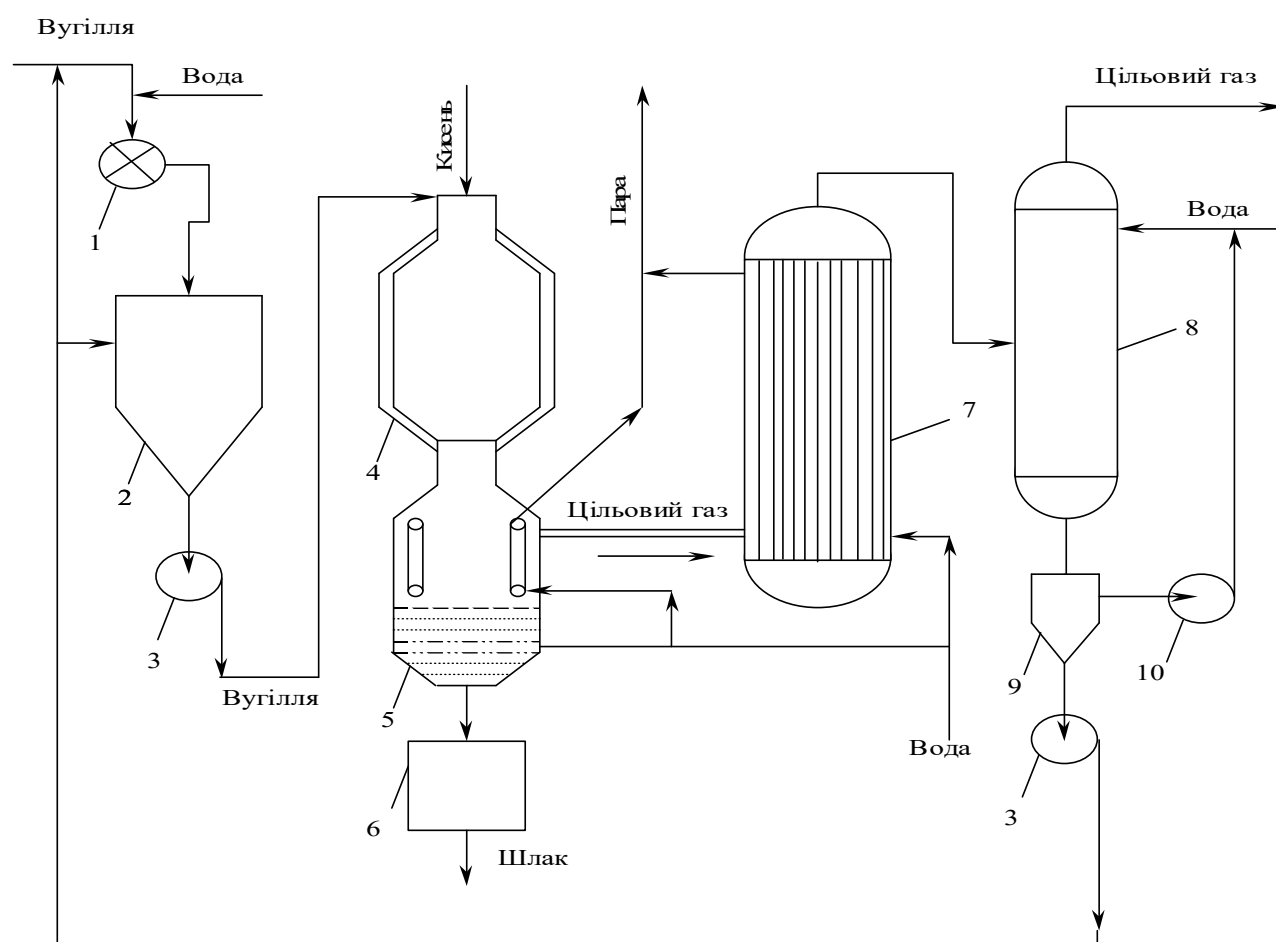
Аналіз отриманих даних свідчить про те, що при стехіометричному співвідношенні пари і кисню (таблиця 23.3) спостерігається неповне використання вугілля від 19,2 (900 °С) до 0,223 кг (1300 °С). При надлишку пари (таблиця 23.4) рівновага реакції (23.2) зміщується в напрямку утворення CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub> (від’ємні значення *y*, починаючи з температури 800 °С), що сприяє зсуву рівноваги реакції (23.1) в напрямку утворення CO, а рівноваги реакції (23.3) – в напрямку утворення метану. Для перебігу цих реакцій необхідна додаткова кількість вуглецю (від’ємні значення *m*, починаючи з температури 865 °С, таблиця 23.4), оскільки початково задана кількість вугілля (100 кг) враховується в розрахунках згідно реакції (23.4).

## Технологічні схеми газифікації вугілля

### Процес Техасо

Процес Техасо (Тексако) розроблений для газифікації водовугільної суспензії під тиском (3-4 МПа) в високотемпературному поточному вертикальному реакторі з введенням реагентів (водовугільна суспензія і кисень) у верхню частину реактора.

Подрібнене вугілля йде (рисунок 23.1) на приготування водо-вугільної суспензії (співвідношення вугілля : вода = 1: (0,5-1,5) в залежності від типу вугілля). Суспензія насосом високого тиску за допомогою кільцевої форсунки вводиться в реакційний простір.



1 – млин для помелу вугілля; 2 – змішувач для отримання вугільної пульпи; 3 – насоси для вугільної пульпи; 4 – газогенератор; 5 – радіальний холодильник і гранулятор шлаку; 6 – бункер для шлаку; 7 – котел-утилізатор; 8 – скруббер; 9 - згущувач (відстійник) для винесення палива; 10 – насос для води

Рисунок 23.1 – Схема процесу Тексако [1, 11].

Вугілля газифікується при 1100-1500 °С киснем, який подається центральною форсункою. При температурі процесу зола плавиться. Її охолоджують водяною парою, гранулюють і виводять через шлюз, що працює під тиском. Сирий газ спочатку в котлі-утилізаторі віддає більшу частину свого тепла, а потім в скрубєрі очищається від твердих частинок. Паливо, яке не було газифіковано або конвертувалося тільки частково, знову повертається в процес. Потім очищений сирий газ відмивається від  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ . Співвідношення  $\text{CO} : \text{H}_2$ , яке виходить при цьому, завжди трохи більше, ніж 1 : 1, і залежить від типу палива, яке використовується (у палива високого ступеня вуглефікації частина  $\text{CO}$  завжди помітно більше).

У США працюють три установки Техасо (на хімічних заводах для отримання синтез-газу). Установки такого типу є також у Німеччині, Нідерландах, Японії та в інших країнах.

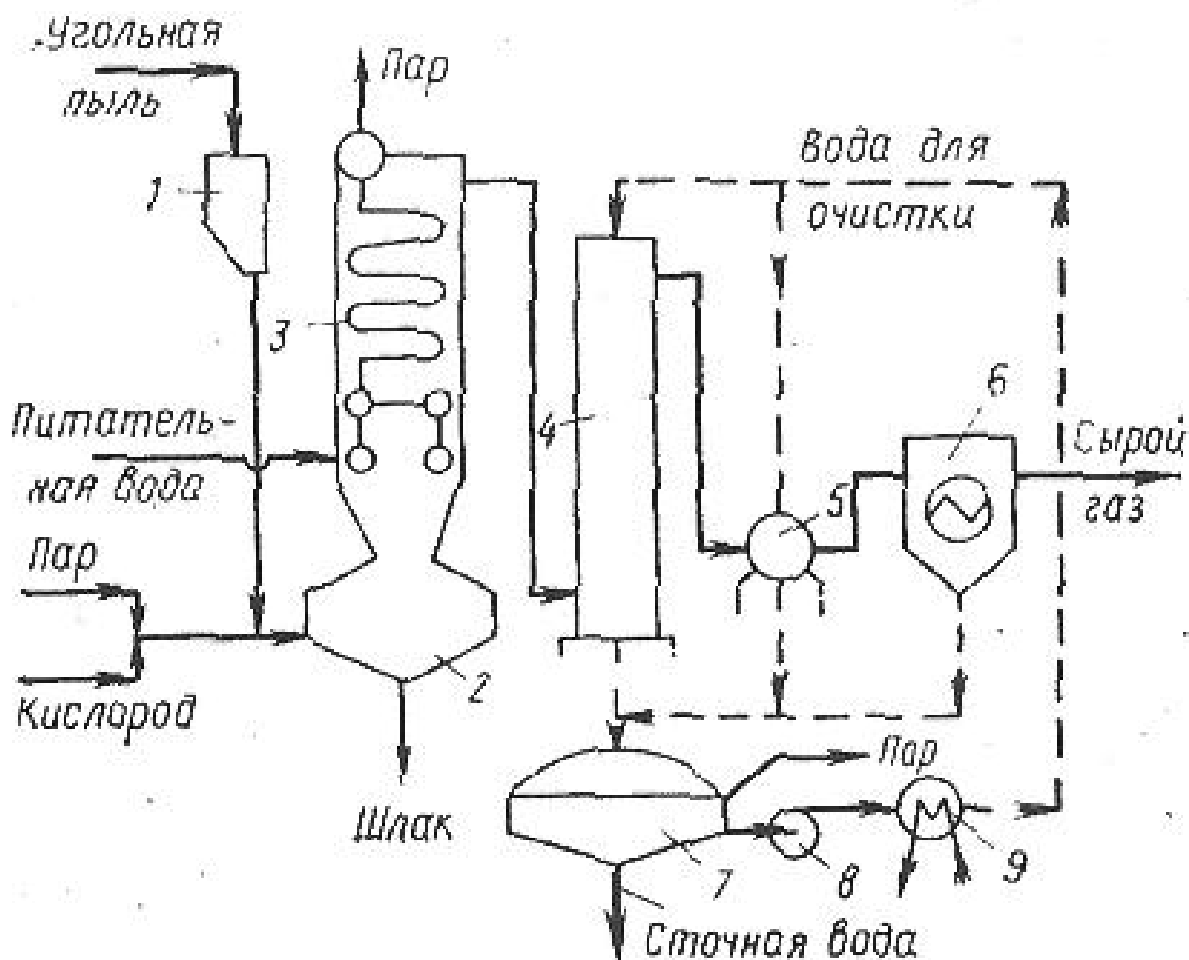
#### Процеси Koppers-Totzek-Shell

У способі Koppers-Totzek – на даний час найбільш випробуваний спосіб газифікації пилоподібного палива (працює в різних країнах близько 100 газогенераторів) – вугілля або інше (тверде або рідке) вуглецеве паливо газифікується киснем і водяною парою (прямоток) при атмосферному тиску.

Спосіб не пред'являє багато вимог до фізичних і хімічних властивостей палива. Необхідно тільки, щоб воно було подрібнене до частинок менше 0,1 мм. З економічних причин бажано, щоб вміст золи в паливі було нижче 40 %, а залишкова вологість не перевищувала 6-8 % для бурого вугілля або 1-2 % для кам'яного.

Сушіння і подрібнення вугілля здійснюється за одну операцію. Для сушіння використовують гарячий димовий газ, який отримують при спалюванні вугілля. Цей же газ використовують і для транспортування підсушеної вугільної маси до збірника. Відділення від вугільного пилу більших частинок здійснюється в циклоні.

Газогенератор Кoppers-Totzek – це горизонтальна камера, футерована високотермостойким матеріалом. Форсунки для введення вихідних речовин (так звані «головки газифікації») розташовані зустрічно на торцевих поверхнях реакторної камери.



1 – бункер; 2 – газогенератор; 3 – водопідігрівач з паровим котлом; 4 - скруббер-холодильник; 5 – дезінтегратор; 6 – мокрий електрофільтр; 7 - відстійник для шламу; 8 – насос; 9 – холодильник

Рисунок 23.2 – Схема газогенераторного процесу Кoppers-Totzek [1, 11].

Пилоподібне вугілля потоком азоту подається в витратні бункера газогенератора (рисунок 23.2). Потім його ретельно перемішують з киснем і подають у реакторну камеру. Співвідношення кисню, вугільного пилу і водяної пари обирається таким, щоб була досягнута необхідна температура.

Особливість цього процесу – відділення більшої частини золи в рідкому стані. Температура газифікації – від 1500 до 1600 °С (в залежності від

температури плавлення золи). При такому способі газифікації досягається високий ступінь перетворення вуглецю. Утворення газу з дуже високим вмістом CO свідчить, що паливо в пиловидному стані перш за все реагує з киснем. Додавання водяної пари при газифікації складає на 1 м<sup>3</sup> кисню 0,05 кг для бурого вугілля і 0,5 кг для кам'яного.

Спосіб Koppers-Totzek застосовується, як правило, для виробництва синтез-газу (на виробництво аміаку). Принцип прямоточної газифікації при високій температурі на виході дуже підходить для цього, оскільки в цьому випадку всі органічні речовини вугілля перетворюються в термодинамічно стабільні сполуки (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) і при охолодженні газу не конденсуються смоли, масла, бензол, феноли. Завдяки цьому значно спрощується очищення сирого газу підсмольною водою.

Теплота, яка виділяється в газогенераторі при неповному окисненні вугілля, використовують для виробництва насиченої пари високого тиску (до 10 МПа).

Газогенератор має водяне охолодження через стінку, яке дозволяє виробляти пар низького тиску. З котла-утилізатора (КУ), в якому утворюється пар високого тиску, сирий газ прямує в скруббер-холодильник, де він охолоджується і відмивається. У результаті сирий газ очищається від частинок пилу, що утворюються при пірогенній обробці вугілля.

Отриманий газ ще не настільки чистий, щоб його подавати до компресора (дозволяється вміст твердих компонентів 0,3-10 мг/м<sup>3</sup>). Тому він проходить ще раз промивання водою, а потім очищається в сепараторі і електрофільтрі від крапель води. Після цього газ стискають до робочого тиску на наступному етапі газопідготовки. Витрати кисню становлять 0,39-0,45 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> суміші CO + H<sub>2</sub>. ККД (як співвідношення теплоти згоряння газу і вугілля) знаходиться в межах 65-78 %.

Склад сирого газу на виході з газогенератора Koppers-Totzek при переробці вугільного пилу буває звичайно такий (% об): CO – 57,2; H<sub>2</sub> – 30,7; CO<sub>2</sub> – 10,5; CH<sub>4</sub> – 0,1; N<sub>2</sub> – 1,2; H<sub>2</sub>S+COS – 0,3; теплота згоряння Q = 11,2 кДж/м<sup>3</sup> газу.

Далі надаються видаткові коефіцієнти і вихід продуктів у розрахунку на 1 т зазначеного вугілля. Склад вугілля, %:  $H_2O$  – 1; C – 70;  $H_2$  – 5; S – 0,8;  $N_2$  – 1,2;  $O_2$  – 12; мінеральна частина – 10.

Витрати: кисню,  $m^3$  – 610; електроенергії, кВт·год: – 66; вологої пари, т: – 0,38; води в котел-утилізатор, т: – 2,6.

Вихід: сирого газу,  $m^3$ : – 1830; вологої пари, т: 5,5 МПа – 1,8; 0,25 МПа – 0,6.

У 1974 році фірми Krupp-Koppers і Shell International Petroleum Maatschappi розробили варіант способу Koppers-Totzek, який заснований на газифікації сухого пилоподібного вугілля на кисневому дуття під тиском (до 4 МПа) з використанням фізичного тепла для утворення насиченої і перегрітої водяної пари і синтез-газу, пристосованого для конверсії в рідкий стан.

Процес Shell після успішних пілотних і напівзаводських випробувань (1974-1981 рр.) став основою багатьох промислових установок (з 1982 р. побудовано декілька заводів продуктивністю по вугіллю 1000 т/добу в Німеччині, США, Нідерландах, установки для ТЕЦ, метанолові заводів).

У процесі використовується той же газогенератор Koppers-Totzek ( $T = 1700-2000$  K), але під тиском 2,5-4 МПа, з рідким шлаковидаленням. Стінки реакторної зони газогенератора в процесі Shell захищені радіаційним покриттям, на якому отримують насичений пар. Сирий газ з невеликим вмістом золи охолоджується в КУ для утворення перегрітої пари, частина газу після стискання йде в систему охолодження високотемпературного газу, а залишкова частина – на скрубберне очищення водою.

Отриманий газ використовується для синтезу  $CH_3OH$ ,  $NH_3$  або рідкого палива. Сполуки сірки переробляються в процесі Клауса в елементарну сірку, тверді частинки ( $1-2$  мг/нм<sup>3</sup>) уловлюються і повертаються в реактор.

Сполуки хлору та фтору відокремлюються у вигляді солей натрію, калію, кальцію. Стічні води проходять біоочищення. Ступінь конверсії вуглецю досягає 90 %, при цьому 80-83 % енергетичного потенціалу вугілля переходить в газ, 16-18 % – у перегріту пару. Склад очищеного газу:  $CO$  – 65 %;  $H_2$  – 30 %, а також  $CO_2$ ,  $N_2$ , Ar. Сірка видаляється на 98-99 %. Дана технологія була в 1993

році реалізована на найбільшій в Європі ТЕЦ «Буггенум» («Biggenim») потужністю 253 МВт, яка працює за схемою ПГУ з газифікацією вугілля. Термічний ККД електростанції складає 43,4 %.

Відмитимо, що на сучасному етапі розвитку, це Китай з 50 установками газифікації вугілля є лідером у цій галузі.

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ТА ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

### ОСНОВНА

1. Технологія зв'язаного азоту: технологія та алгоритми розрахунків виробництва азоту, кисню і водню. [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / Л. Концевой ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 5,55 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 196 с.

2. Технологія зв'язаного азоту і хімічних добрив: технологія та алгоритми розрахунків виробництва технологічного газу. [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / А.Л. Концевой ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 7.844 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 214 с.

3. Технологія зв'язаного азоту: технологія та алгоритми розрахунків виробництва аміаку і метанолу. [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / А.Л. Концевой ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 5,55 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 213 с.

4. Технологія зв'язаного азоту і хімічних добрив: технологія і алгоритми розрахунків виробництва нітратної кислоти. Навч. посіб. для студ.

спец. 161 Хімічні технології та інженерія / Уклад.: А.Л. Концевой. – К.: НТУУ «КПІ», 2016. – 218 с.

5. Технологія зв'язаного азоту і хімічних добрив: технологія та алгоритми розрахунків виробництва азотних добрив. [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / А.Л. Концевой ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 3,84 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 227 с.

6. Технологія зв'язаного азоту і хімічних добрив: Практикум. Курсова робота [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / А.Л. Концевой ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 1,45 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 86 с.

#### ДОДАТКОВА

7. Технологія зв'язаного азоту. Підручник / Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О. Я. ЛОБОЙКО та ін. – Харків: НТУ «ХПІ», 2007. – 536 с.

8. Караваев М. М. Технология синтетического метанола [Текст] : научное издание / М. М. Караваев, В. Е. Леонов, И. Г. Попов, Е. Т. Шепелев. – М.: Химия, 1984. – 240 с.

9. Вакк Э.Г. Производство технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов. Теоретические основы, технология, катализаторы, оборудование, системы управления. Учебное пособие / Э.Г. Вакк, Г.В.Шуклин, И.Л. Лейтес. – М., 2011 – 480 с.

10. Лобойко О. Я. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв (ч.1. Зв'язаний азот). / О. Я. Лобойко, Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, І. О. Слабун та ін. – Харків: НТУ «ХПІ», 2001. – 512 с.

11. Справочник азотчика: В 2 ч. / Под ред. Н. М. Жаворонкова. – М.: Химия, 1986. – Ч.1– 512 с.

12. Справочник азотчика: В 2 ч. / Под ред. Н. М. Жаворонкова. – М.: Химия, 1987.– Ч. 2. – 464 с.
13. Янковский Н.А. Аммиак. Вопросы технологии / Н.А. Янковский, И.М. Демиденко, В.А. Степанов и др. – Донецк.: ГИК «Новая печать», 2001 – 497с.
14. Янковський М.А. Технологія аміаку. Навчальний посібник / М.А. Янковський, І.М. Демиденко, Б.І. Мельников, О.Я. Лобойко, Г.М. Корона. Дніпропетровськ, УДХТУ, 2004. – 300 с.
15. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / Под ред. В.М. Олевского. – М. : Химия, 1985. – 398 с.
16. Чернышев, А.К. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение (текст) / А.К. Чернышев, Б.В. Левин, А.В. Туголуков и др. – М.: ЗАО «Инфохим», 2009. – 544 с.
17. Олевский В. М.. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности / Под ред. В. М. Олевского. – М.: Химия, 1990. – 286 с.
18. Волошин М.Д. Технологія неорганічних речовин. Частина 3. Мінеральні добрива : навчальний посібник / М. Д. Волошин, Я. М. Черненко, А. В. Іванченко, М. А. Олійник. – Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2016. – 354 с.