

Технология промышленных газов

К основным промышленным газам, получившим самое широкое распространение, относят:

- Обычный воздух, представляющий собой смесь азота и кислорода, с небольшой долей аргона, неона и ксенона.
- Углекислый газ, который в природе выделяется при дыхании всеми живыми организмами, а также выделяется в процессе горения. В промышленности он используется под названием «двуокись углерода», и имеет стандартные параметры, соответствующие определенным техническим требованиям.
- Водород – один из самых легких химических элементов на нашей планете, получается путем гидролиза углеводородных газов и водного пара. Применяется в различных технологических процессах. Перевозится чаще всего в жидком состоянии.
- Ацетилен – бесцветный газ, легче воздуха, с очень широким спектром промышленного применения, включая производство взрывчатых веществ, углеводородов ароматического типа, для резки металла. Требуется особых условий перевозки и использования, ввиду высокой взрывоопасности.
- Гелий – также один из самых легких элементов. Нетоксичный, негорючий газ с очень широким спектром промышленного применения. Применяется в пищевой промышленности, для производства сверхпроводников, в металлургии для выплавки высококачественного чистого металла.

К понижению температуры холодильного агента приводят следующие группы процессов:

- ♦ фазовые превращения – испарение, плавление, возгонка, растворение – холодильного агента с передачей ему от охлаждаемого объекта теплоты, эквивалентной теплоте фазового превращения (применяют в паровых компрессорных, парозежекторных и абсорбционных холодильных установках);

- ♦ адиабатическое изоэнтальпийное расширение сжатого газа при совершении внешней работы или изоэнтальпийное дросселирование сжатого газа или жидкости без получения внешней работы; оба вида охлаждения достигаются за счёт внутренней энергии рабочего тела;

- ♦ физические превращения твёрдых рабочих тел с проведением десорбции, адиабатного размагничивания, адиабатного сжатия, термоэлектрического и термомагнитного воздействий.

Холодильный агент, используемый для умеренного охлаждения, должен обладать определёнными качествами:

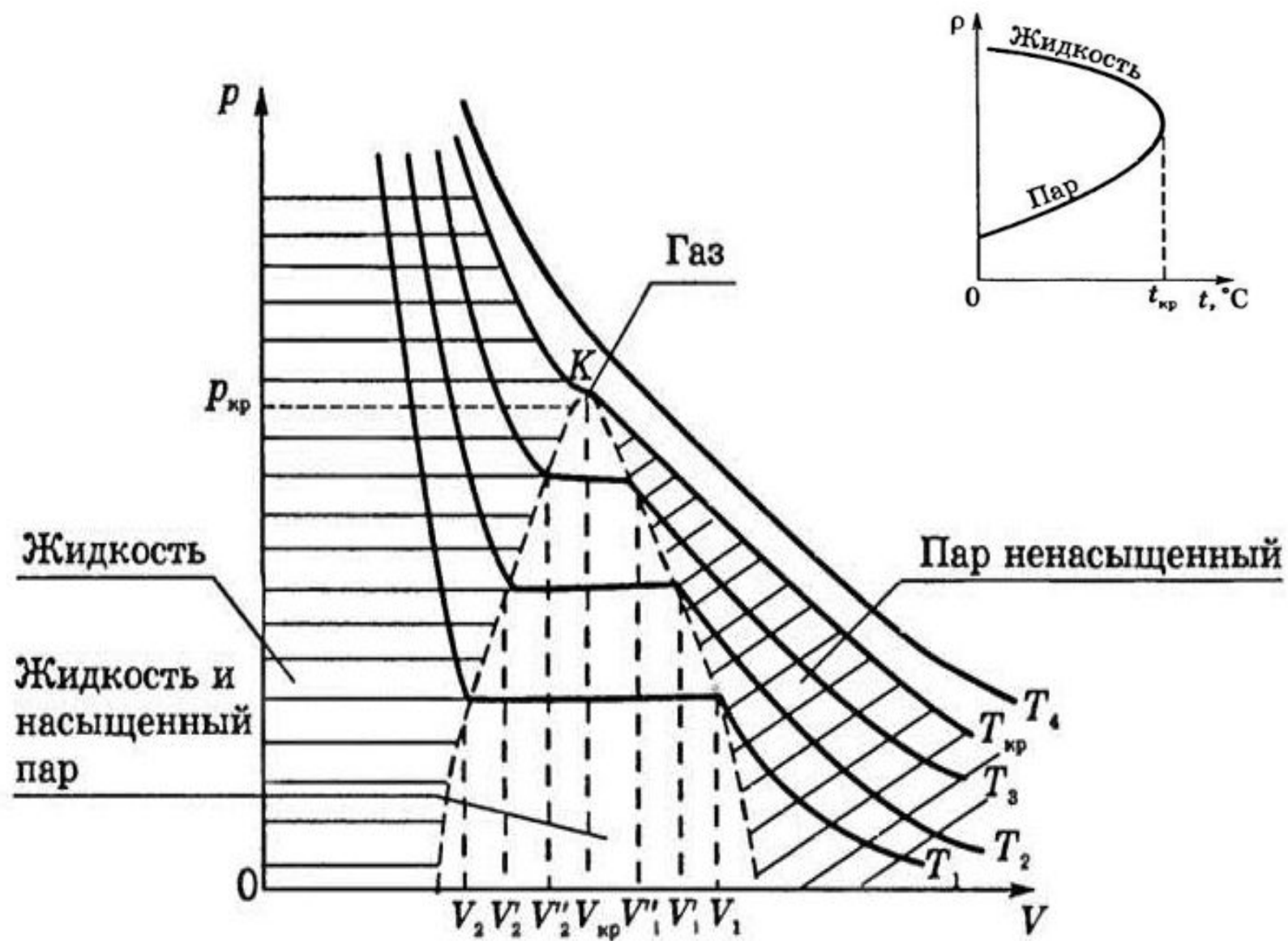
- ♦ по возможности большой удельной теплотой фазового превращения, чтобы заданную холодопроизводительность обеспечивать при меньшем количестве циркулирующего рабочего тела;

- ♦ минимальным удельным объёмом в испарённом состоянии, так как это уменьшает затрату энергии на работу компрессора;

- ♦ безопасностью для персонала и оборудования.

Важнейшие физико-химические характеристики холодильных агентов:

температуры кипения $T_{\text{кип}}$ и плавления $T_{\text{пл}}$,
теплоты испарения $\lambda_{\text{исп}}$ и плавления $\lambda_{\text{пл}}$.



Производство азота и кислорода методом глубокого охлаждения.

Охлаждение до температуры объекта или вещества, температура T которого меньше температуры окружающей среды T_0 ($T < T_0$), может быть достигнуто двумя различными видами процессов, осуществляемых раздельно или совместно:

- ◆при внешнем охлаждении отводится теплота, т. е. подводится холод, с уменьшением энтропии охлаждаемого тела;

- ◆при внутреннем охлаждении понижение или поддержание температуры охлаждаемой системы не связано с отводом от неё теплоты, а обусловлено уменьшением таких интенсивных термодинамических параметров, как, например, давление и напряженность магнитного поля, при возрастании или неизменности исходного значения энтропии охлаждаемого тела.

При отнятии теплоты от *охлаждаемого тела*, имеющего температуру более низкую, чем окружающая среда, количество теплоты, воспринимаемой в единицу времени рабочим телом (газом, жидкостью), циркулирующим в *холодильном цикле*, определяют как *холодопроизводительность* Q_x установки и измеряют в ваттах (Вт). Если расход циркулирующего рабочего тела в идеальном цикле обозначим N (в кг/с), то соответственно *удельная холодопроизводительность* q_x (в Дж/кг) составит:

$$q_x = Q_x / N, \text{ следовательно, } Q_x = q_x N \quad (2.1)$$

Работа холодильных установок основана на различии свойств идеальных и реальных газов. Уравнение состояния идеальных газов при использовании его применительно к реальным газам дает ошибки, достигающие 500% . Поэтому в уравнении состояния реальных газов Ван-дер Ваальса учитывается объем молекул газа и их взаимное притяжение:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

где P — давление газа, $\text{кгс}/\text{м}^2$;
 V — удельный объем, $\text{м}^3/\text{кг}$;
 T — температура, $^{\circ}\text{К}$;
 R — газовая постоянная, $\text{кгс} \cdot \text{м}/(\text{кг} \cdot \text{град})$;
 a — опытная константа, $\text{кгс} \cdot \text{м}^4/\text{кг}^2$;
 b — опытная константа, $\text{м}^3/\text{кг}$.

Поправка **a** учитывает силы притяжения между молекулами (давление на стенку уменьшается, так как есть силы, втягивающие молекулы приграничного слоя внутрь), поправка **b** — объем молекул газа.

Отношение давления, объема и абсолютной температуры газа при данных условиях к его критическим параметрам называются соответственно приведённым давлением $\pi = P/P_{\text{кр}}$, приведенным объемом $\varphi = V/V_{\text{кр}}$ и приведённой температурой $\tau = T/T_{\text{кр}}$. Отклонение состояния реальных газов от законов, которым подчиняются идеальные газы, принято характеризовать степенью сжимаемости ρ или коэффициентом сжимаемости ξ .

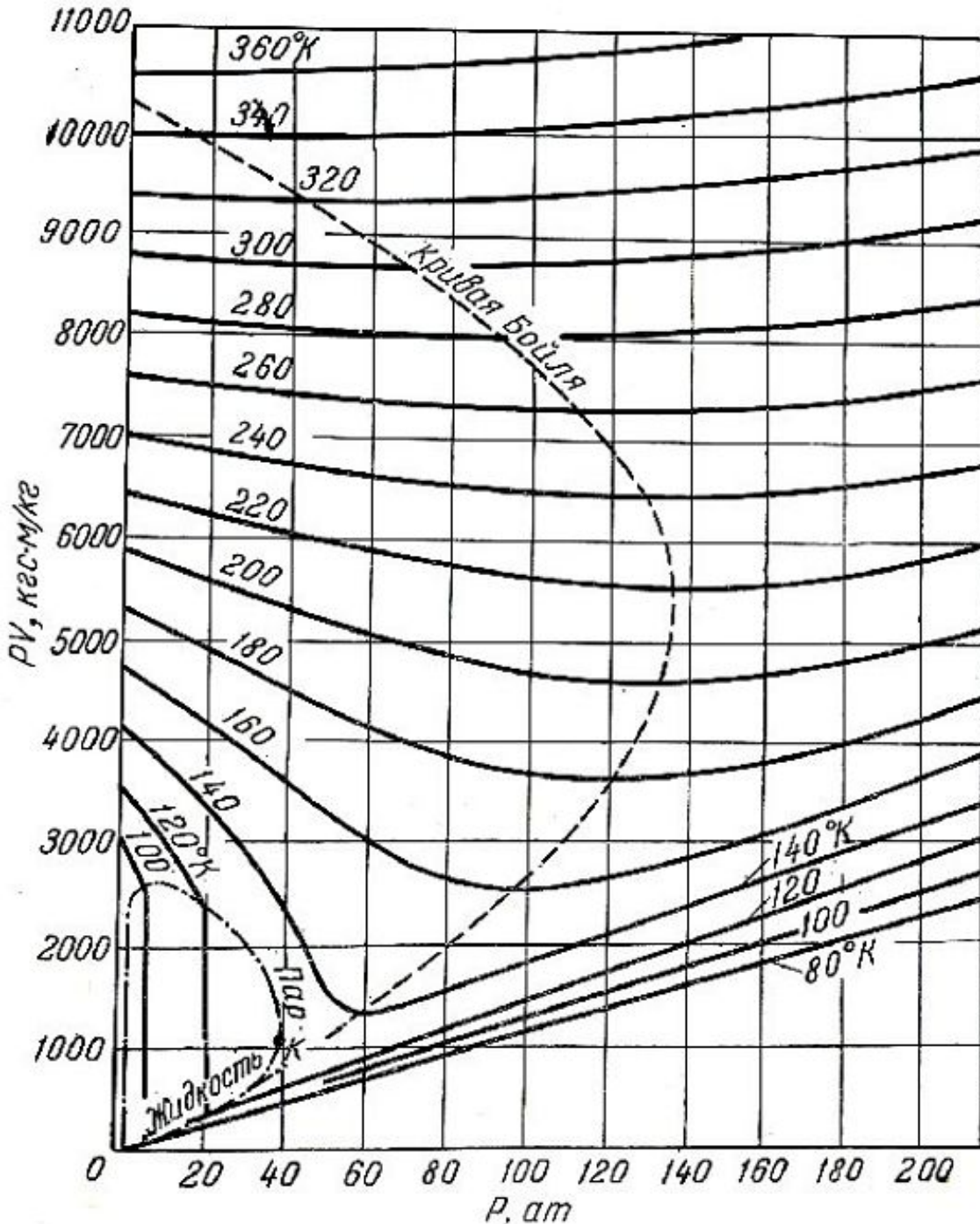


Диаграмма PV -P для 1 кг воздуха. (К —критическая точка)

Степень сжимаемости определяется соотношением $\rho = (PV)/(P_0V_0)$ где: PV и P_0V_0 - произведения параметров состояния газа при данных и нормальных условиях;

$$\xi = (PV)/(RT)$$

Таким образом уравнение состояния реального газа может быть записано:

$$PV = \xi RT$$

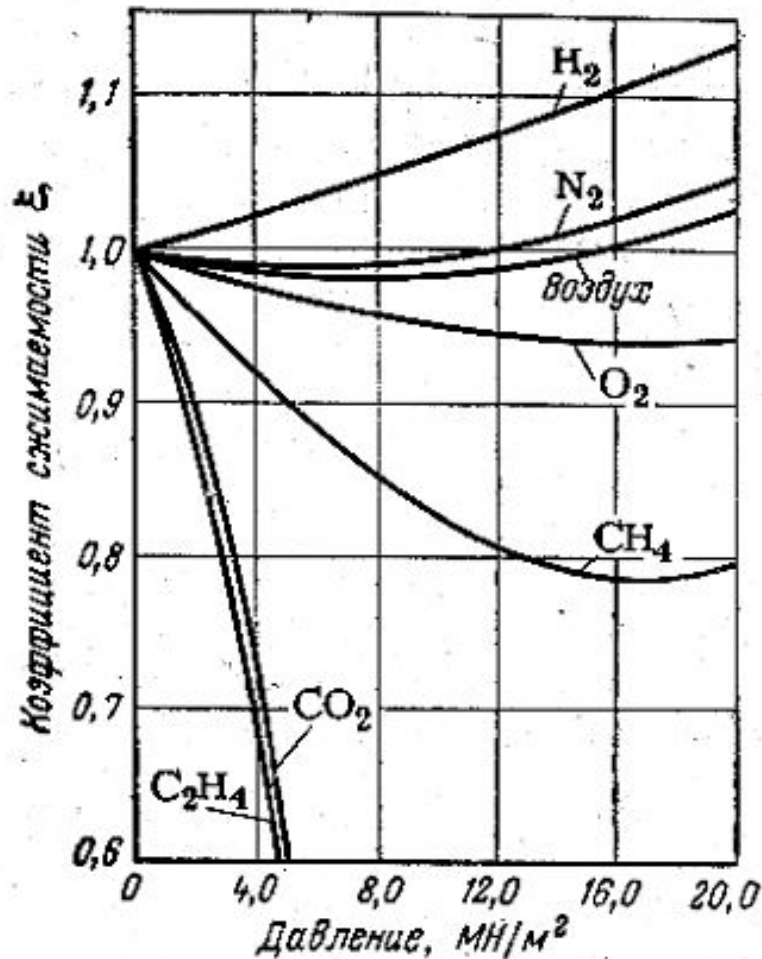
Точка минимума на изотерме реального газа в координатах $p - pV$ названа в честь Р. Бойля, система этих точек — кривая Бойля. Поведения реального газа, описываемыми уравнением Ван-дер-Ваальса, слева от кривой Бойля обусловлено преобладающим влиянием сил межмолекулярного притяжения, облегчающих сжатие газа, справа - влиянием собственного объёма молекул, препятствующего сжатию. Вблизи точки Бойля эти факторы взаимно

компенсируются.

Для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса,

$$T_B = 3,375 T_K$$

где T_K - критическая температура. При $T < T_B$ возможно частичное сжижение при дросселировании.



Коэффициенты сжимаемости реальных газов при 15°C

Дросселирование газа. Джоуль и Томсон определили величину изменения температуры реальных газов при их дросселировании. Процесс дросселирования происходит при постоянной энтальпии и является необратимым. Дифференциальный эффект Джоуля - Томсона наблюдается при бесконечно малом изменении давления, при этом

$$\alpha_i = (dT/dP)_i = \text{const}$$

Практически за дифференциальный эффект принимают изменение температуры при понижении давления на 0.1 МПа. Для воздуха в первом приближении $\alpha = 1/4$ К.

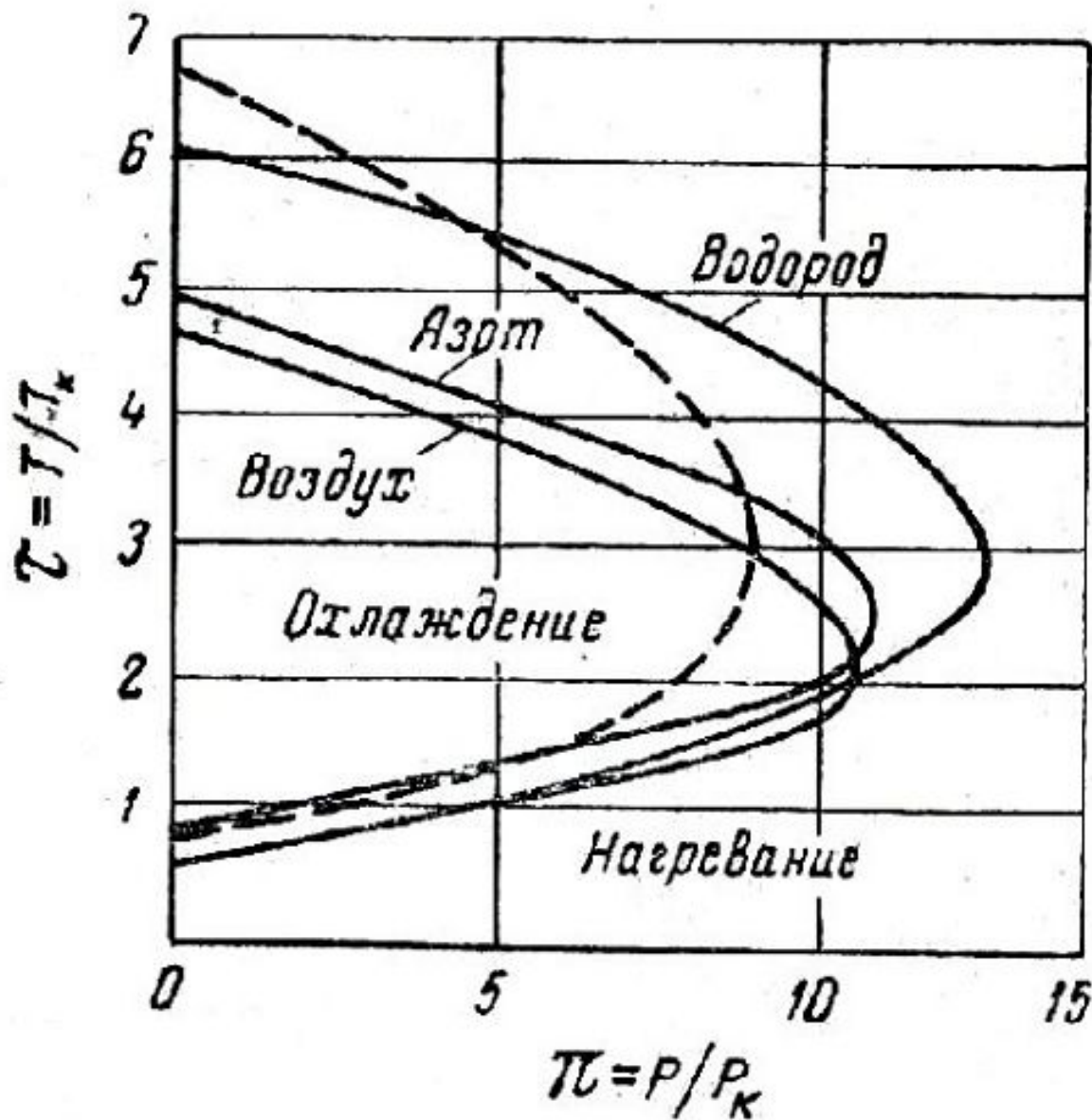
Эффект дросселирования при большой разнице давления называется интегральным.

При дросселировании идеального газа изменения температуры не происходит.

Точка, в которой эффект Джоуля-Томсона равен нулю, называется точкой инверсии. Существует две точки инверсии верхняя и нижняя. В точке инверсии $(dP/dT) = 0$.

Кривая инверсии описывается уравнением

$$\tau = 3,75 - \frac{\pi}{12} \pm \sqrt{9 - \pi}$$



Область внутри кривых инверсии соответствует положительному эффекту дросселирования (охлаждению). Существует максимальная температура инверсии для каждого газа (6.75 Ткр), выше которой эффект дросселирования всегда отрицателен (верхняя точка инверсии), и нижняя точка инверсии в области жидкости (0,75 Ткр).

Изотермический эффект дросселирования при расширении 1 кг газа от давления P_2 до давления P_1 равен

$\Delta i_{dp} = (i_1 - i_2)$, кДж/кг,
где i_1 - энтальпия газа низкого давления при температуре, равной температуре до дросселирования, и давлению, равному давлению после дросселирования; i_2 — энтальпия газа после дросселирования.

Изоэнтروпийное расширение газов. Процесс расширения газа с отдачей внешней работы протекает адиабатически при постоянной энтропии. Дифференциальный эффект изменения температуры при адиабатическом (изоэнтропийном) расширении

$$a_s = (dT/dP)$$

При таком расширении газа происходит его значительное охлаждение. Расширение газа происходит в поршневых машинах, называемых турбодетандерами. Работа детандера, в котором происходит расширение воздуха, равна разности его энтальпий на входе и выходе из детандера.

$$L = (i_{\text{вх}} - i_{\text{вых}}), \text{ кДж/кг}$$

По мере повышения давления и снижения температуры величина a_s уменьшается приближается к значению a_i .

По принципу работы (по способу охлаждения) циклы глубокого охлаждения газов можно разделить на три категории:

1. Циклы с применением эффекта дросселирования. К этой категории относятся циклы с однократным дросселированием, с двумя давлениями воздуха, с циркуляцией воздуха среднего давления и варианты этих циклов с промежуточным аммиачным охлаждением;
2. Циклы с применением адиабатного расширения и отдачей внешней работы;
3. Комбинированные циклы с дросселированием и расширением газа в детандере.

По назначению циклы охлаждения можно подразделить на рефрижераторные, ожижительные и газоразделительные.

Рефрижераторные циклы предназначены для охлаждения и термостатирования различных объектов при низких температурах.

Ожижительные установки находят применение в процессах получения жидких кислорода, азота, водорода, метана и других газов.

Газоразделительные установки используют для выделения, например, из воздуха или природного газа их компонентов. Иногда подвергают ректификации предварительно сжиженную газовую смесь.

Рефрижераторные установки имеют замкнутый криогенный цикл, а ожижительные и газоразделительные представляют собою разомкнутые (открытые) системы.

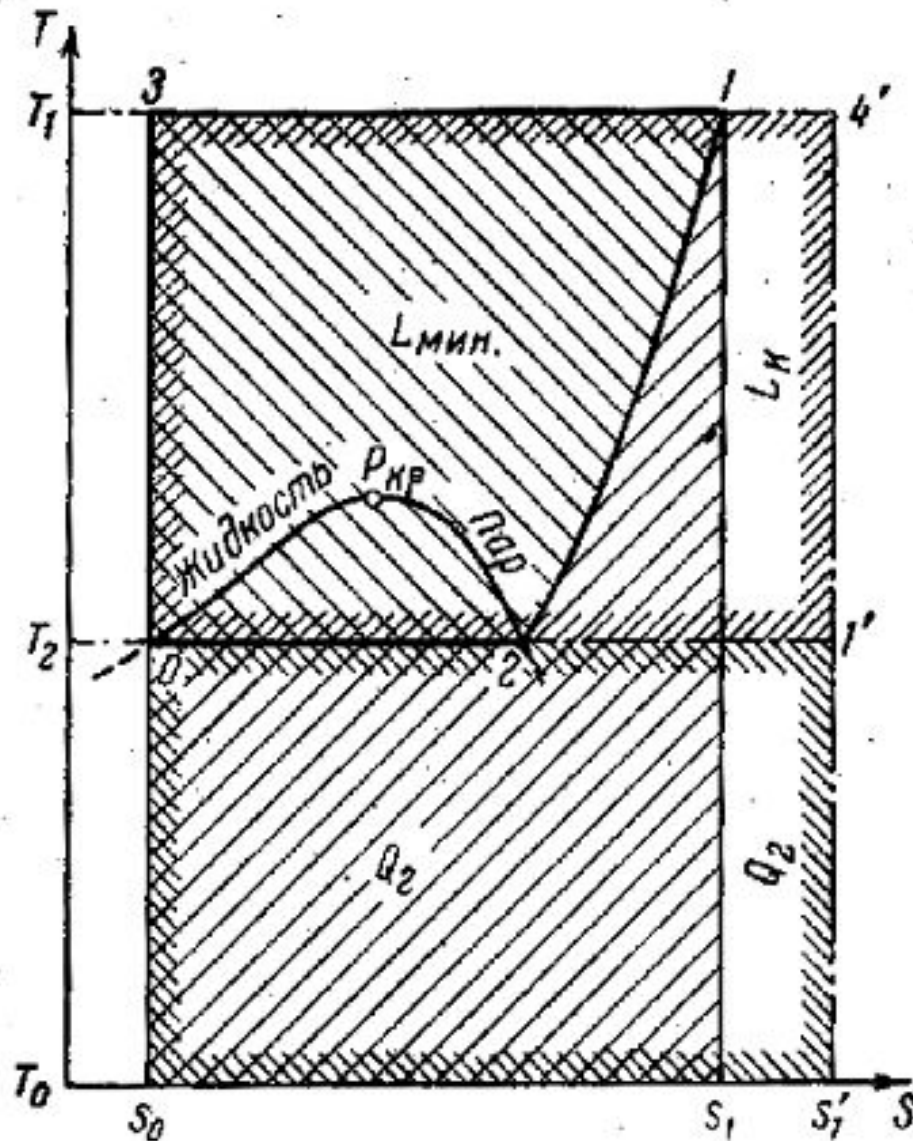


Диаграмма идеального процесса сжижения газа

Идеальный цикл.

Затраты энергии будут минимальны в процессе сжижения газа путем его изотермического сжатия и адиабатического расширения. На диаграмме $T - S$ идеального цикла сжижения газа:

линия 1-3 характеризует изотермическое сжатие газа до необходимого давления P_2 ,
линия 3-0 — адиабатическое расширение с совершением внешней работы, при котором газ постепенно охлаждается и в точке 0 полностью сжижается,

линия 0-2 соответствует испарению жидкости при постоянном давлении P_1 и температуре T_2 ,

Линия 1' - 4' — нагреванию газа (пара) до начального состояния за счет теплообмена с охлаждаемой средой.

$L_{\text{мин}}$ - минимальная работа сжижения;

L_K - работа сжижения в цикле Карно;

Q_2 - отведенное тепло.

$$L_{\text{мин}} = T_1 (S_1 - S_0) - (I_1 - I_0)$$

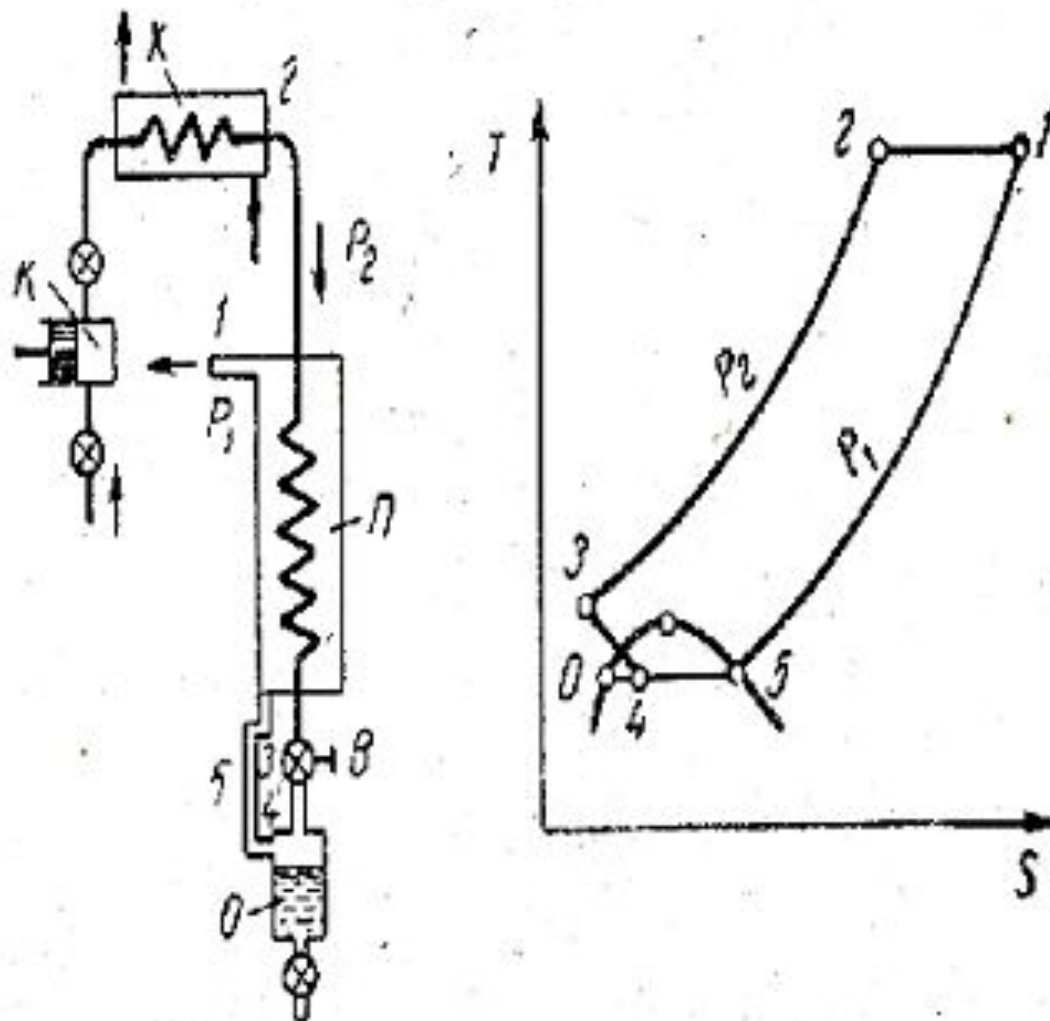


Схема цикла с однократным дросселированием и изображение цикла в координатах Т- S

К - компрессор;
Х - холодильник;
П - теплообменник;
В - дроссельный клапан;
О - отделитель жидкости;

Воздух сжимается в компрессоре высокого давления, охлаждается в холодильнике компрессора (линия 1 - 2), затем поступает в теплообменник, где охлаждается обратным потоком несконденсировавшегося воздуха (линия 2 - 3). Охлажденный воздух дросселируется (линия 3 - 4) и поступает в отделитель жидкости, где отделяется сжиженная часть воздуха. Несжиженный воздух в виде сухого насыщенного пара (точка 5) проходит межтрубное пространство теплообменника, отдавая свой холод встречному потоку воздуха (линия 5 — 1).

Коэффициент сжижения воздуха (количество жидкого воздуха):

$$\beta = [(I_1 - I_2) - (Q_{пот} + Q_{недор})] / (I_1 - I_0)$$

Показатели циклов сжижения воздуха

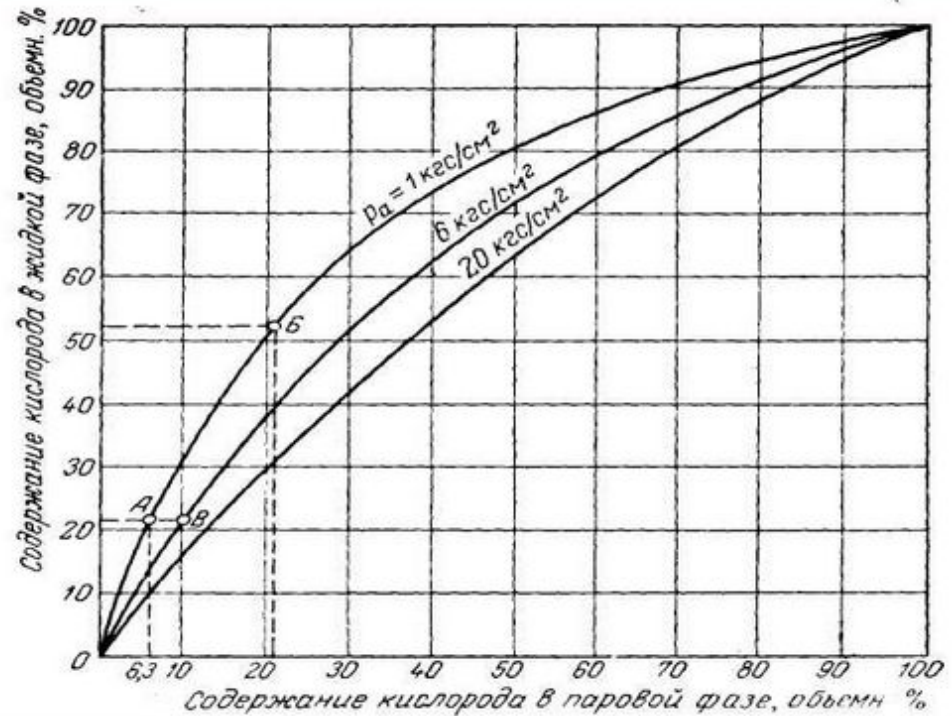
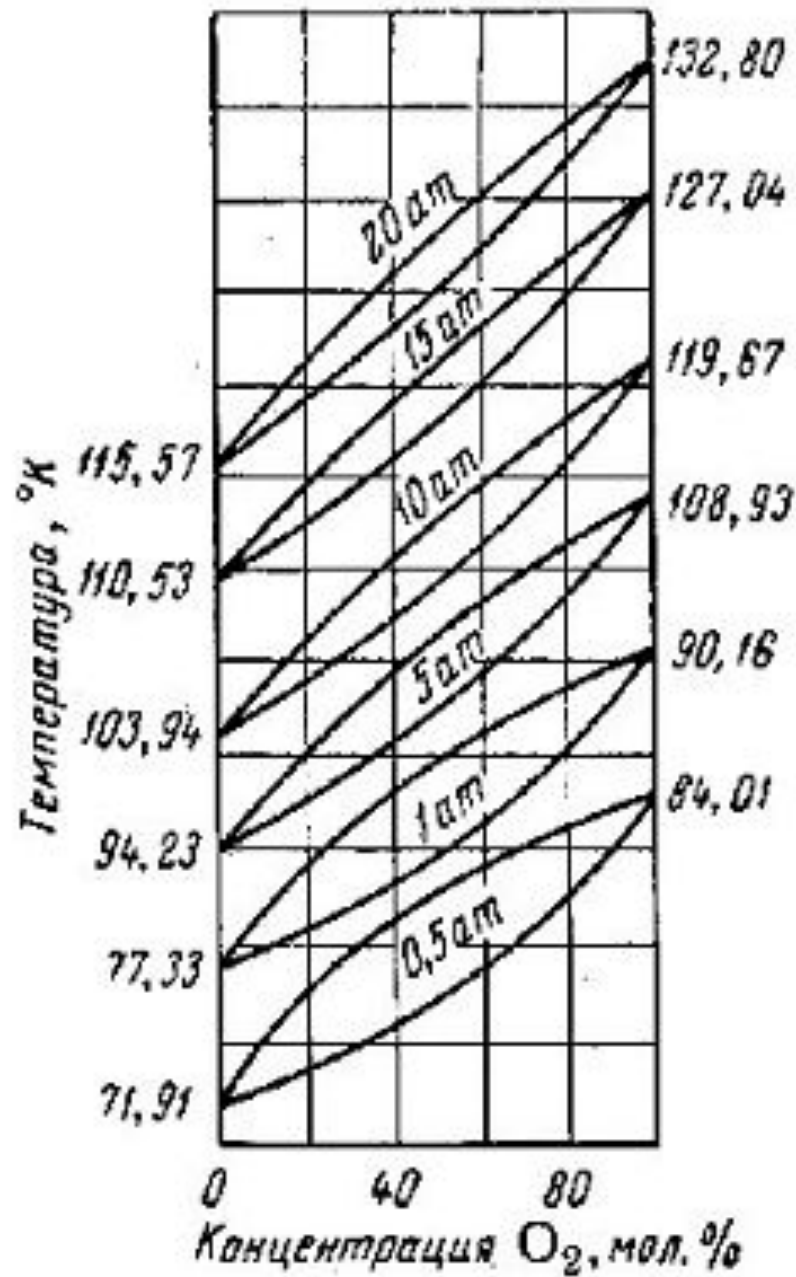
Циклы	Давление сжатого воздуха p , МН/м ²	Холодопроизводительность цикла q_0 , кДж/кг	Ожидаемая доля воздуха x , кг/кг	Удельный расход энергии				К. п. д. цикла
				на сжатие l , кВт·ч/кг	На сжижение $l_{ж}$, кВт·ч/кг	На 1 м ³ O ₂ l_k , кВт·ч/кг	На единицу холода l_x , Дж/Дж	
С однократным дросселированием	20	35,7	0,056	0,215	3,84	1,42	21,7	0,053
С двумя давлениями и предварительным аммиачным охлаждением	20/6	11,5	-	0,1	-	0,64	9,8	-
Низкого давления с турбодетандером (M=0,95)	0,6	33,8	0,052	0,0623	1,2	0,41	6,7	0,171
Среднего давления с поршневым детандером (M=0,8)	3	61,8	0,118	0,123	1,4	0,82	7,2	0,197
Высокого давления с поршневым детандером (M=0,6)	20	125,5	0,268	0,191	0,71	1,27	5,5	0,289

Разделение воздуха методом глубокого охлаждения

Состав воздуха

Компоненты	% объёмн.	% масс.
Азот	78,09	75,52
кислород	20,95	23,15
аргон	0,932	1,2862
гелий	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
криптон	$1.08 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
ксенон	$0.9 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
неон	$1.61 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$

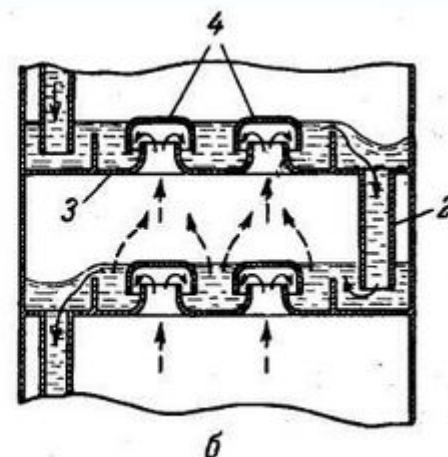
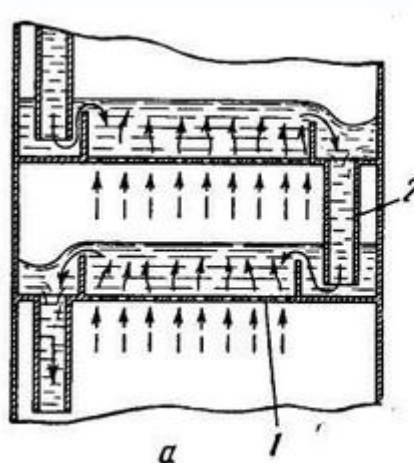
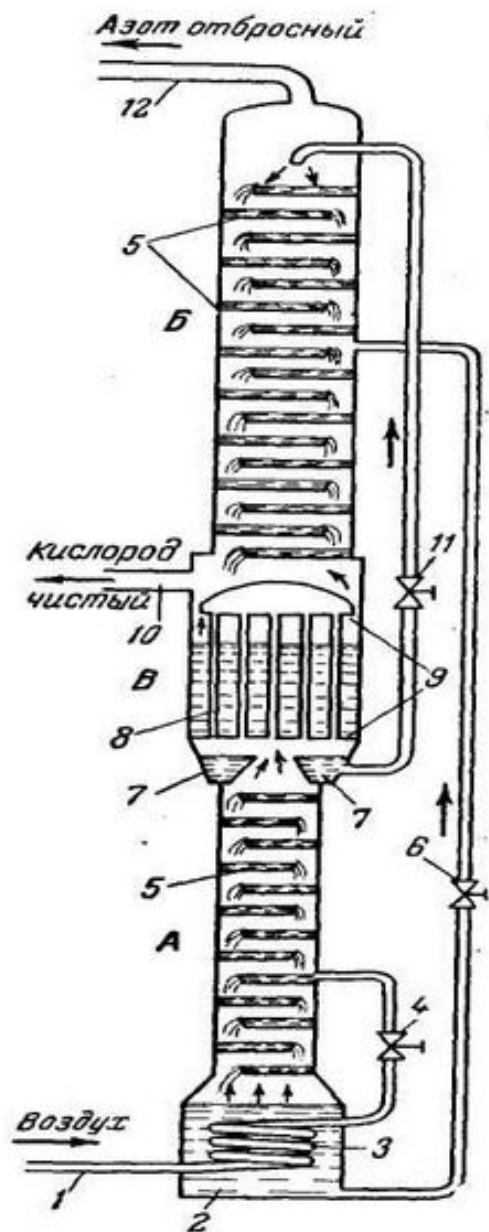
Кривые равновесия системы кислород-азот при различных давлениях



Нижние кривые показывают изменения состава жидкости при данном давлении в зависимости от температуры, а верхние—изменения состава пара над кипящей жидкостью.

Колонна двукратной ректификации воздуха.

А—нижняя колонна; Б—верхняя колонна; В — конденсатор; 1—труба подвода сжатого воздуха из теплообменника; 2—испаритель (куб); 3—змеевик испарителя; 4—воздушный дроссельный вентиль; 5—тарелки; 6—дроссельный вентиль кислорода; 7—карманы конденсатора; 8—трубки конденсатора; 9—трубные решетки конденсатора; 10, 12 - трубы отвода газообразного кислорода и азота; 11—дроссельный вентиль азота.



Схемы устройства ректификационных тарелок: а—ситчатой; б—колпачковой; 1—ситчатая тарелка; 2—переливные стаканы; 3—колпачковая тарелка; 4—колпачки.

Осушка воздуха производится следующими способами:

1. Путем **адсорбции на силикагеле**, содержание воды после него должно быть не более 0.03 г/м^3 (точка росы -52°C), на цеолитах влажность снижается до 0.005 г/м^3 (точка росы -64°C). Регенерация адсорбента производится азотом, нагретым до $170\text{-}180^\circ \text{C}$ при осушке силикагеля и $245\text{-}270^\circ \text{C}$ при осушке цеолитом. Цеолиты применяются и для очистки воздуха от углекислоты, аргона.

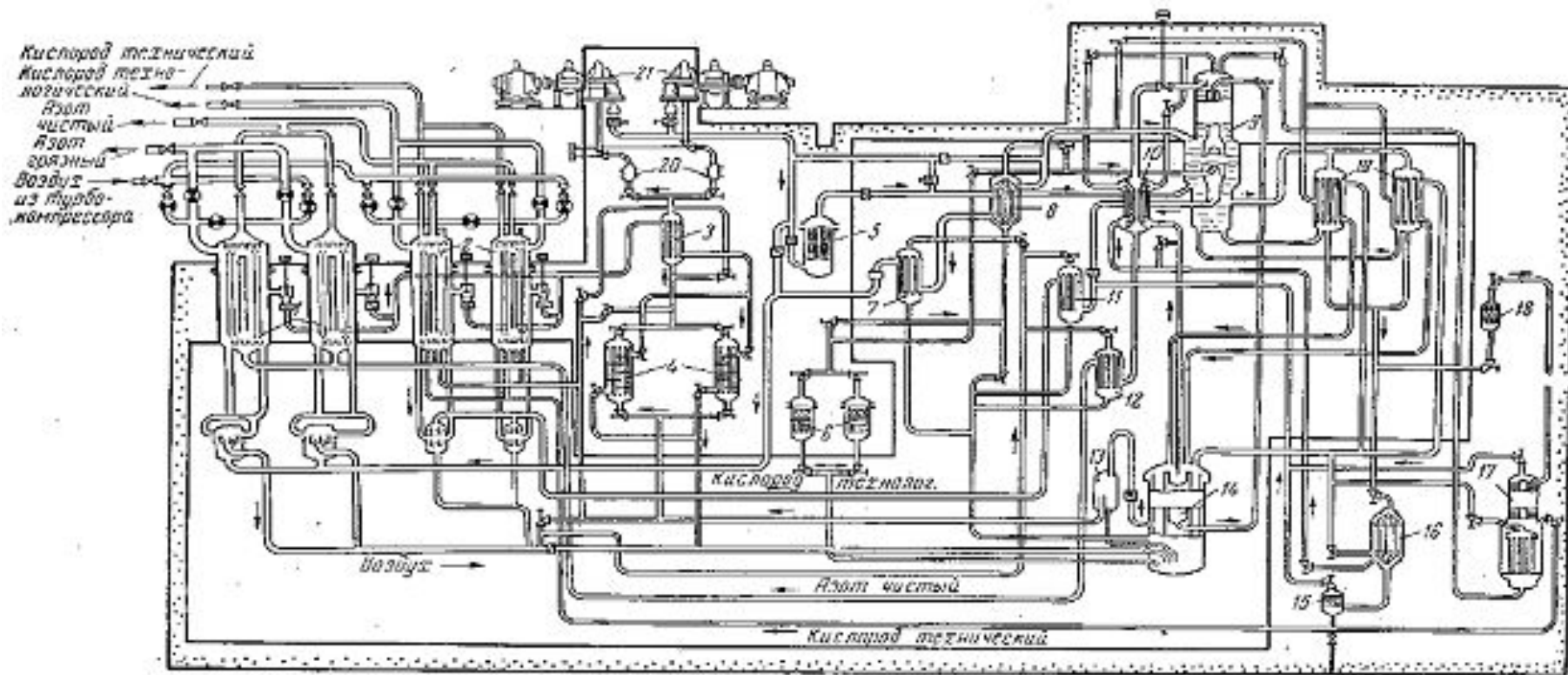
2. **Вымораживанием**. В крупных разделительных установках вода вымораживается из воздуха в регенераторах. Воздух в регенераторах охлаждают до минусовой температуры. При температуре до 0°C на холодной поверхности насадки регенератора влага воздуха конденсируется в виде воды, при температуре до -30°C конденсируется переохлажденная вода. Для удаления осевшей влаги в регенератор в обратном направлении пропускают тёплый сухой азот или кислород.

Газообразный диоксид углерода при глубоком охлаждении воздуха переходит в твердое состояние и оседает в теплообменниках, на тарелках ректификационной колонны, испарителях и т.д. Это приводит к нарушению технологического режима работы разделительных установок. Очистка воздуха от углекислоты проводится или в скрубберах, орошаемых раствором гидроокиси натрия или в регенераторах, где углекислота вымораживается, отлагаясь на холодной насадке регенератора при прохождении через него воздуха и затем уносится обратным потоком кислорода или азота в период отогрева регенератора. Регенератор снабжен или насадкой в виде дисков из свернутой по спирали гофрированной алюминиевой ленты или в качестве насадки таких регенераторов применяется кусковой базальт или гранит. В регенераторы сверху вниз под давлением $P=6 \text{ атм}$ подается воздух (прямой поток), а через каждые 3-9 минут - кислород или азот (обратный поток) под давлением $P=1.1\text{-}1.2 \text{ атм}$. Чтобы предотвратить забивку (замерзание) регенератора, необходимо обеспечить удаление обратным потоком газа, всех примесей, накапливающихся на насадке.

Характеристика воздухоразделительных установок

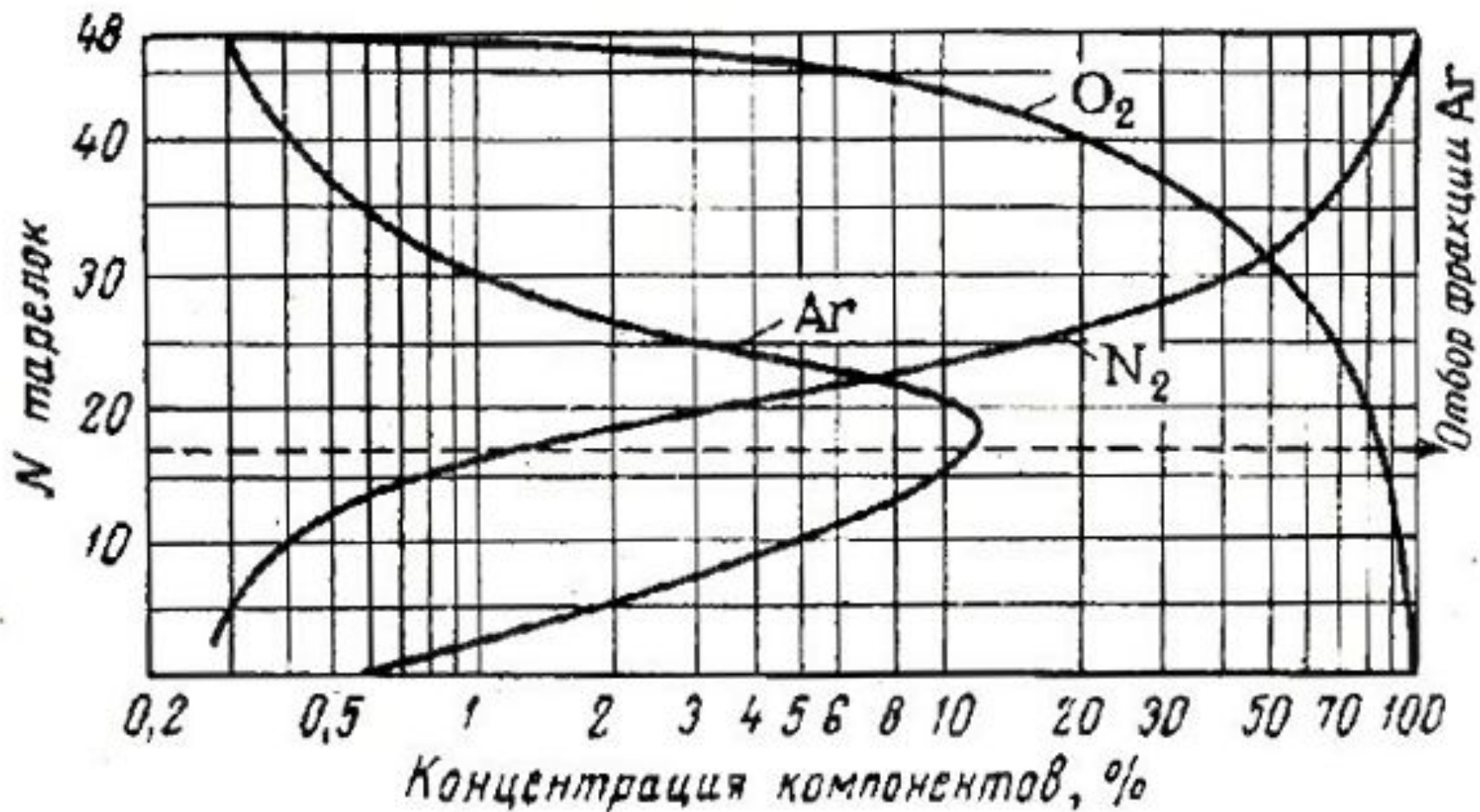
Тип установки	Количество перерабатываемого воздуха, м ³ /ч		Производительность, м ³ /ч				Удельный расход электроэнергии, МДж/м ³ O ₂
	высокого давления (20 МПа)	низкого давления (0,6 МПа)	99,998 % N ₂	92 – 98 % O ₂	99,5 % O ₂	0,1 % (Kr+Xe)	
Г-6800	1400	5400	5200	–	–	–	–
КТ-3600	1000	19000	–	3600	–	15	2,0
БР-5	–	30000	–	4700	300	20	1,70
БР-6	–	43000	15000	7800	160	–	1,73
БР-1	–	62500	–	12500	500	55	1,62
БР-1А	–	62500	3000	12500	300	60	–
БР-9	–	84000	16000	12500	3500	70	1,85
БР-2	–	160000	–	23800	11000	125	1,52

На большинстве предприятий азотной промышленности в основном применяются агрегаты БР-6, работающие по принципу низкого давления (цикл Капицы).



1-азотные регенераторы, 2-кислородные регенераторы, 3- вымораживатель, 4- вымораживатели, 5-адсорбер ацетилена, 6-фильтр адсорбера, 7-подогреватель азота, 8-переохладитель кубовой жидкости, 9-верхняя ректификационная колонная, 10-переохладитель чистой азотной флегмы, 11- подогреватель технологического кислорода, 12- подогреватель чистого азота, 13-отделитель жидкости, 14- нижняя ректификационная колонна, 15-отделитель ацетилена, 16-выносной конденсатор, 17- колонна технического кислорода, 18-адсорбер ацетилена, 19-основные конденсаторы, 20-фильтры, 21-турбодетандеры.

Схема агрегата разделения воздуха типа БР-6.



Распределение аргона, кислорода и азота по тарелкам верхней колонны

Технические характеристики установки БР-6

Технические характеристики установки	
Количество перерабатываемого воздуха	48500 м ³ /ч
Давление	6 атм
Количество получаемого технологического кислорода	8850 м ³ /ч
концентрация кислорода	95%
давление	500 мм рт.ст.
Количество получаемого технического кислорода	150 м ³ /ч
концентрация кислорода	99.5%
давление	165 атм
Количество получаемого чистого азота	16000
содержание кислорода в нем	н/б 0.002%
давление	500 ммрт.ст.
Концентрация отбросного азота	96.5%
Расход электроэнергии	0.425 кВтч/м ³
технологического кислорода	0.668 кВтч/м ³
технического кислорода	0.072 кВтч/м ³
чистого азота	

Стоимость продуктов разделения воздуха зависит от схемы производства и производительности установки. Если принять условно стоимость 1 кВт-ч электроэнергии за 1, то стоимость 1 м³ азота (99,99 % N₂), получаемого на установках Г-6800, БР-6 и БР-9, составляет соответственно 0,654; 0,436; 0,385.

Стоимость технологического кислорода (95 % O₂) при такой же стоимости электроэнергии на установках КТ-3600 составляет 1,538, а на наиболее мощных установках БР-2 снижается до 0,846.

Стоимость же технического кислорода (99,5 % O₂) на этих же установках составляет соответственно 1,769 и 0,949 (от стоимости 1 кВт-ч электроэнергии) за 1 м³.

Способы получения водорода

В настоящее время можно выделить 10 методов получения водорода:

1. Парофазная конверсия метана (природного газа).
2. Термическое разложение углеводородов.
3. Термохимические циклы.
4. Парофазная конверсия водорода из каменного, бурого угля и торфа.
5. Подземная газификация угля.
6. Железопарофазный.
7. Электролиз воды и пара.
8. С помощью энергоаккумулирующих веществ.
9. Фотолиз воды с получением водорода и кислорода (солнечно-водородная энергетика).
10. С помощью биокаталитических систем.

Оценка экономической эффективности способов получения водородсодержащих газов. Природный газ может конвертироваться до водорода любым из рассмотренных выше способов. Сравнение расходных коэффициентов показывает, что самой экономичной по расходу энергии является паровая конверсия под давлением в трубчатых печах. Для получения 1 т водорода требуется 3,5-4,5 т (5,0-6,0 тыс.м³) природного газа в зависимости от производства (аммиак, метанол, водород), технологической схемы и других факторов. Общие энергетические затраты составляют 180,0-230,3 млн. кДж или 6,1-8,0 т условного топлива на 1 т водорода.

Для парокислородной каталитической конверсии природного газа под давлением энергетические затраты составляют 213,5-272,2 млн.кДж, т.е. выше приблизительно на 20%. Примерно такие же затраты и при высокотемпературной конверсии. Но в этих процессах несколько ниже удельные капитальные вложения.

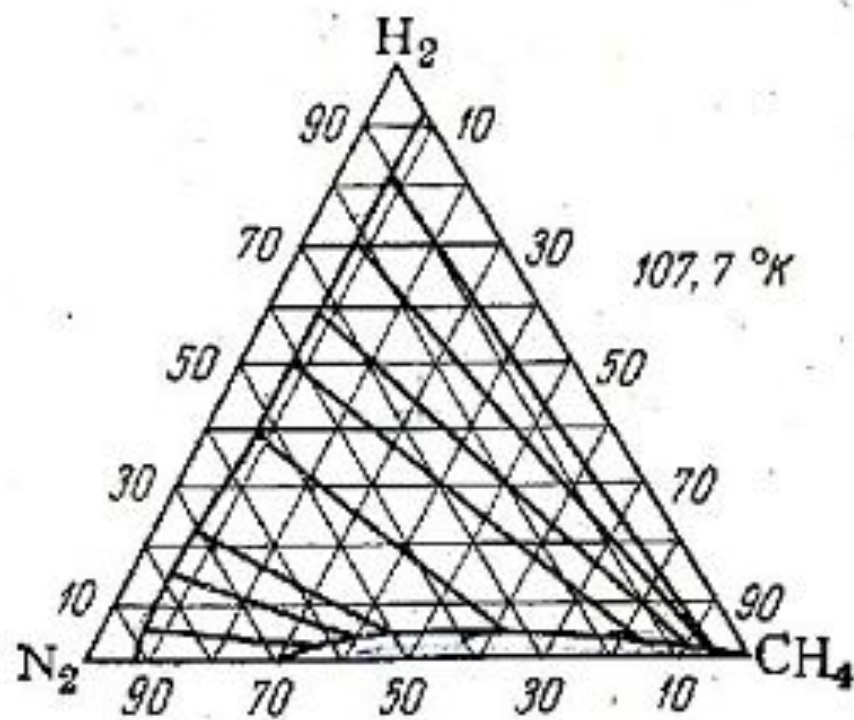
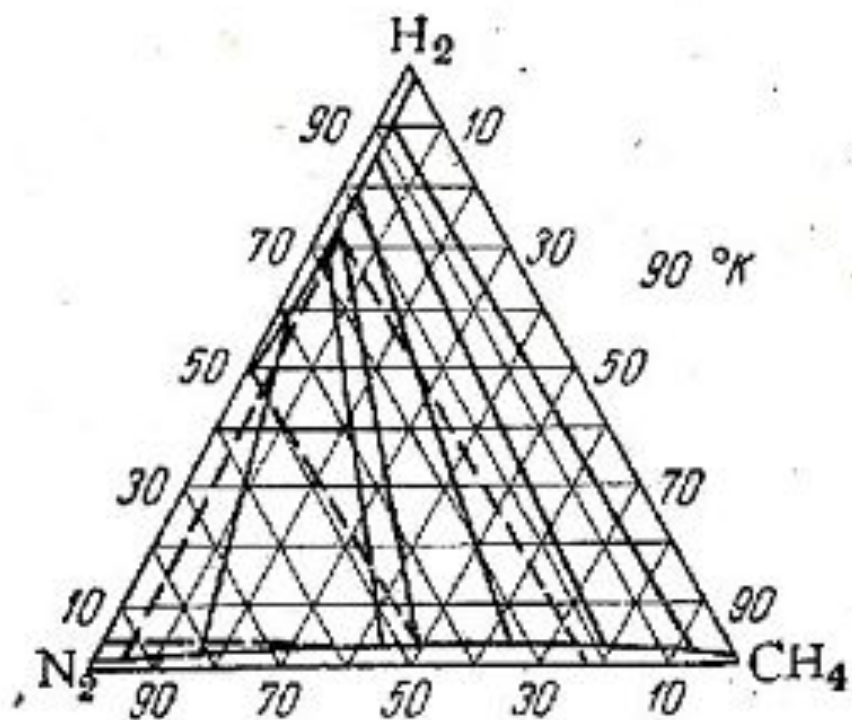
Получение азото-водородной смеси методом глубокого охлаждения коксового газа

Состав коксового газа

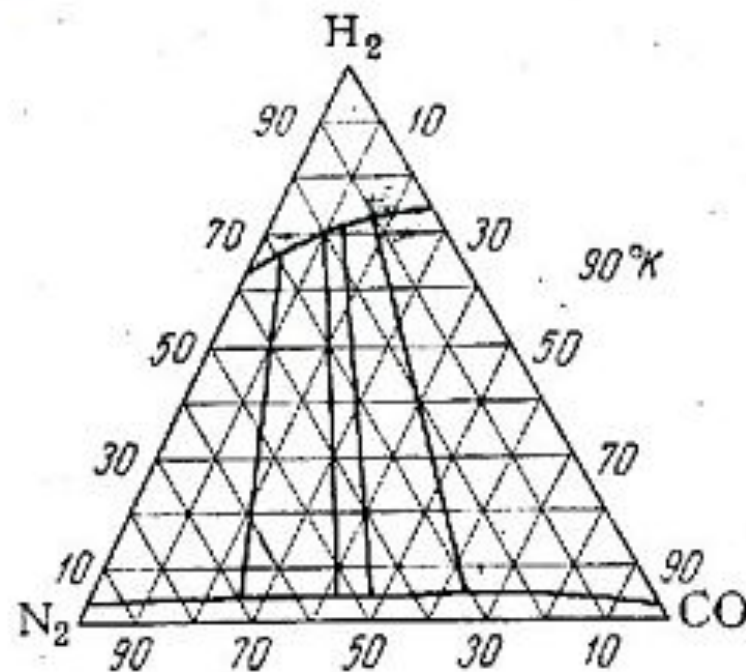
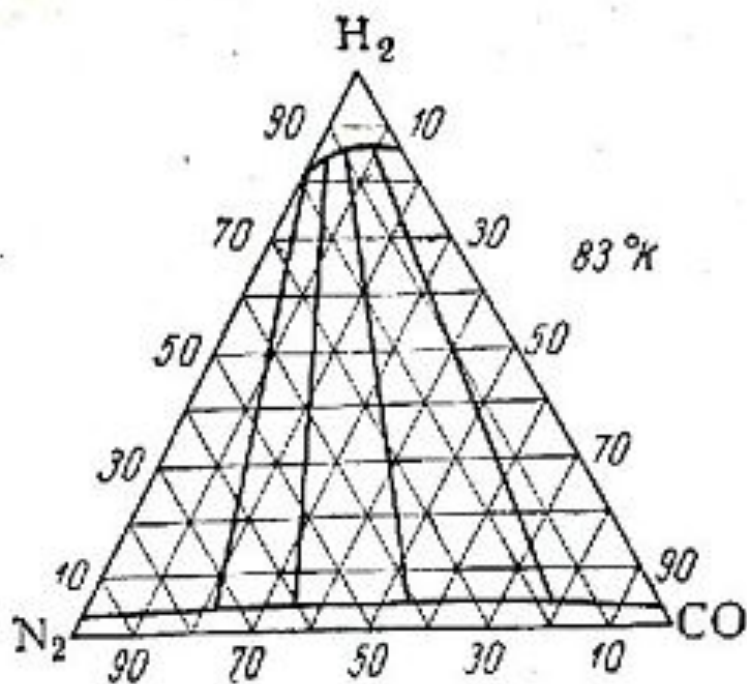
Компоненты												Содержание
H_2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	57—61
CO	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	5—8
CH_4	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	24—27
N_2	*	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	Не более 5
C_nH_m	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1,8—3,2
C_2H_2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,1—0,5
CO_2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	Не более 3
H_2S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,3—1,4
O_2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	Не более 0,8
NO^* , $см^3/м^3$	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,4—0,8
Бензол, $г/м^3$	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	4
Нафталин, $г/м^3$	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,2

Свойства компонентов коксового газа

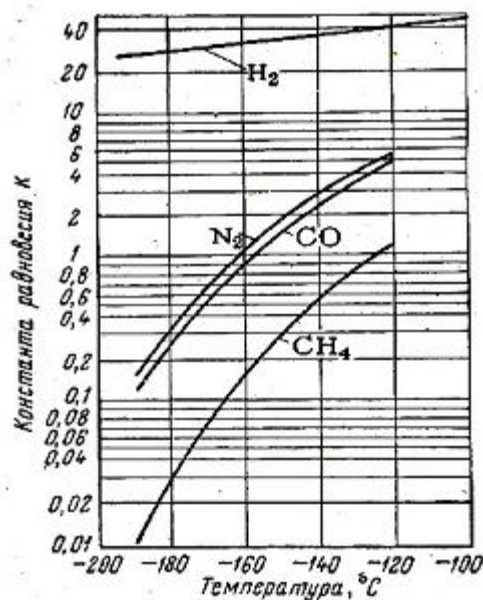
Компоненты	Темпе- ратура кипения при 1 атм, К	Темпе- ратура плавления при 1 атм, К	Крити- ческая темпера- тура, К	Крити- ческое давление , атм
Водород . .	20,35	13,95	33,25	12,8
Азот	77,35	63,29	126,02	33,49
Окись углерода	81,68	65,95	132,95	34,53
Кислород . . .	90,18	54,35	154,33	49,71
Метан	111,57	90,65	191,05	45,8
Этилен	169,45	104,00	282,65	50,7
Пропилен. . .	225,40	87,90	365,15	45,4



Диаграммы состояния смесей водород-азот-метан при давлении 10 атм и температурах 90 и 107,7K



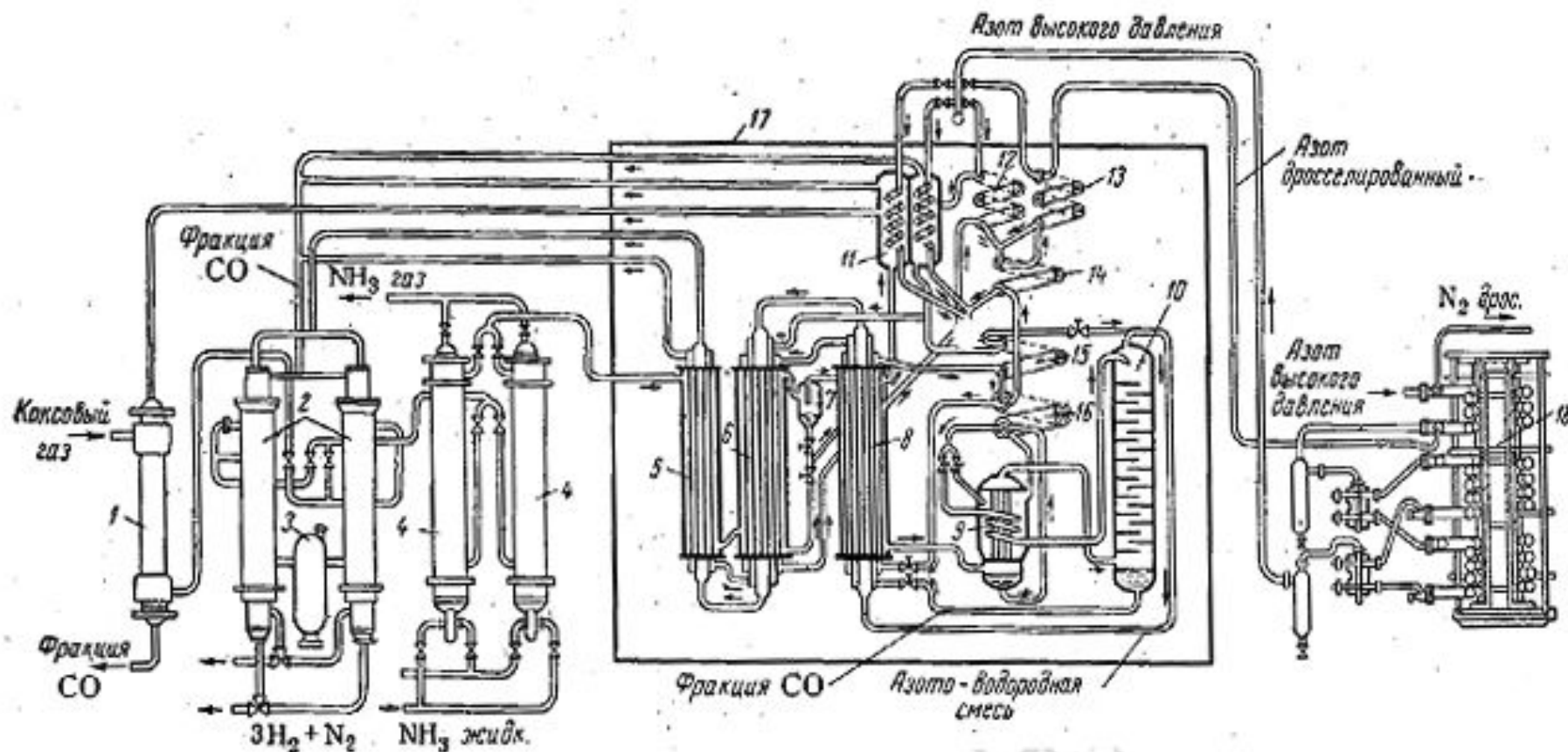
Диаграммы состояния смесей водород-азот-оксид углерода при давлении 12 ат и температурах 83 и 90K.



Константы фазового равновесия для H₂, N₂, CO, CH₄ при 13 ат

Состав фракций коксового газа

Компоненты	Пропиленовая	Этиленовая	Метановая	Окислы углерода
CH_4	2—3	—	78—88	2,5
$\text{C}_2\text{H}_{2n+2}$	15—22	45—55	0,3—1,2	—
C_2H_4	4—6	32—50	—	—
C_3H_6	10—15	3—8	—	—
C_4H_{10}	50—55	0,2	—	—
C_2H_2	—	0,4	—	—
O_2	0,5	0,2—1	0,8—2	—
CO	1	1—4	7—10	16—23
N_2	3	0,5—8	2—3,6	70—78
H_2	1—2	0,2—5	1,5—5	3—4
В ы х о д от количества газа, %	0,17	3,2—4,3	28—32	14—17



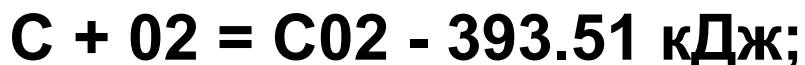
1- теплообменник коксовой фракции CO; 2- фракционные теплообменники, 3,7 ловушки; 4 - аммиачные холодильники, 5 -теплообменник «теплая ветвь»; 6— теплообменник «холодная ветвь»; 8 - дополнительный теплообменник; 9- испаритель азота; 10 - промывная колонна; 11- этиленовый теплообменник; 12 - спираль фракции окиси углерода; 13- первая азотая спираль. 14 - вторая азотая спираль; 15 - спираль метановой фракции. 16 - комбинированная спираль; 17- кожух блока глубокого охлаждения; 18 - предохладитель

Схема агрегата разделения коксового газа.

Производство азото-водородной смеси конверсией метана, газификацией твердого и жидкого топлива

Газификация твердого топлива

При газификации углеродсодержащего сырья получают генераторные газы, содержащие в основном водород и оксид углерода, который с помощью водяного пара превращают в водород.



Состав воздушного генераторного
газа в зависимости от температуры

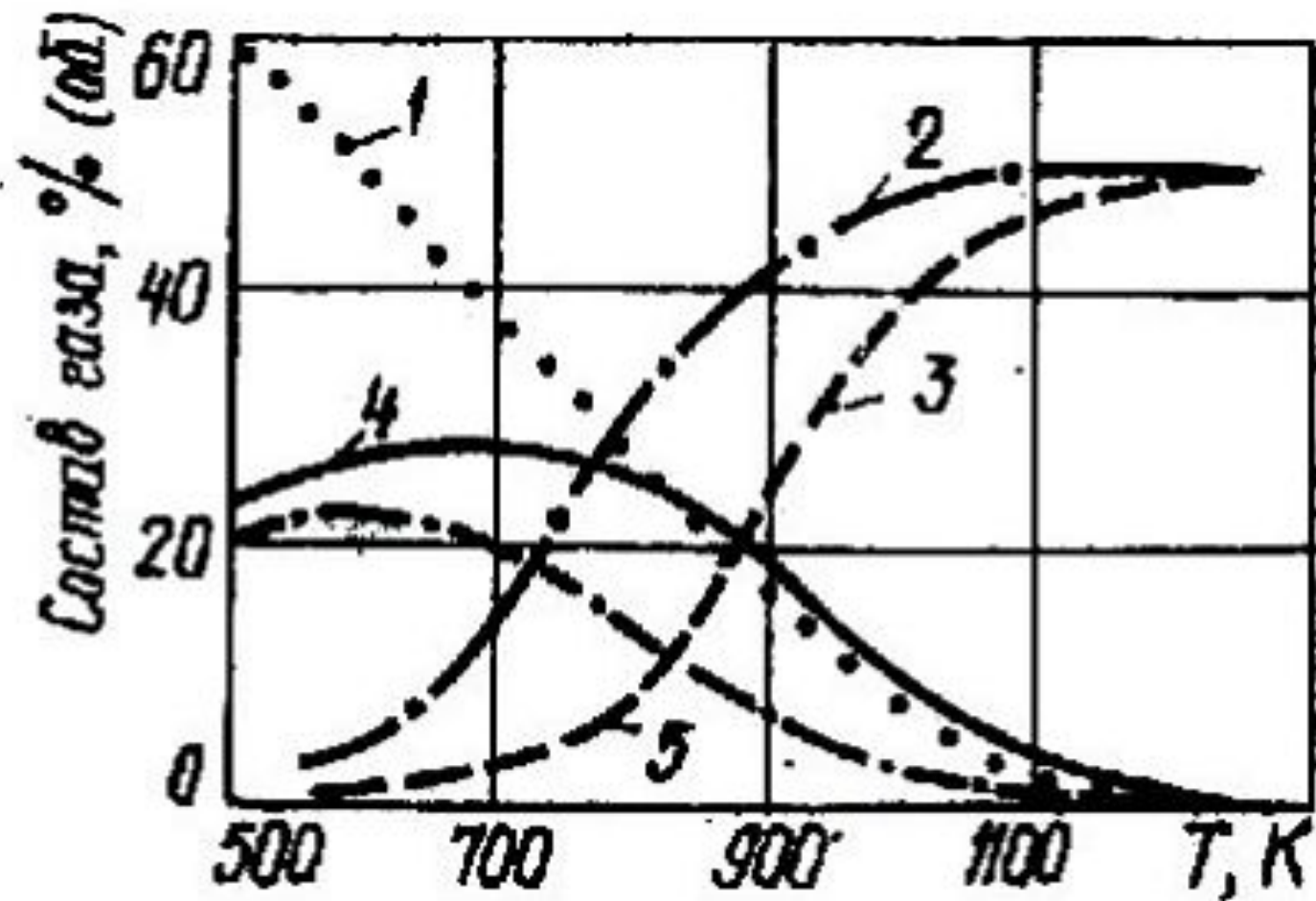
Температура, °C	Состав газа, %		
	CO ₂	CO	N ₂
600	20.9	0.1	79.0
700	20,6	0.7	78,7
800	17.5	5.8	76,7
900	11,8	15,1	73.1
1000	2.8	30.2	67,0
1100	0,5	33.4	66,1
1200	0,2	34.3	65,5
1300	0.2		65.2
		34.6	



Поскольку эта реакция эндотермична, температура слоя топлива в генераторе будет понижаться. Для восполнения потерь теплоты необходимо прекращать подачу водяного пара и подавать в генератор воздушное дутье. При этом топливо сгорает до CO_2 с выделением теплоты и слой топлива разогревается. В периодическом процессе комбинировали подачу водяного пара в раскаленный слой топлива (фаза газования) и подачу воздушного дутья (фаза горячего дутья). Реальный состав водяного газа зависит от температуры, времени соприкосновения реагентов и свойств применяемого топлива.

Состав водяного газа:

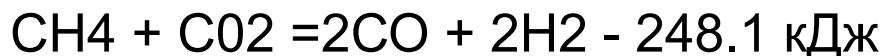
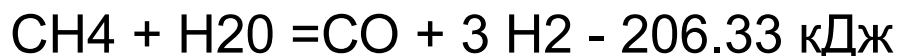
**CO -38%, H_2 -50%, N_2 -5%, CH_4 -0.5%, CO_2 -6.0%,
 H_2S -0.3%.**



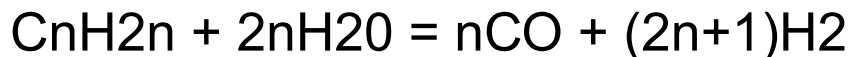
Зависимость состава водяного газа от температуры (1- H₂O, 2 - H₂ , 3 - CO , 4 - CO₂. 5 - CH₄).

Конверсия метана

Большинство заводов синтеза аммиака использует для получения азотоводородной смеси природный газ, основной компонент которого метан. Водород и оксид углерода получают из углеводородных газов путем их неполного окисления водяным паром, кислородом, диоксидом углерода по следующим реакциям:



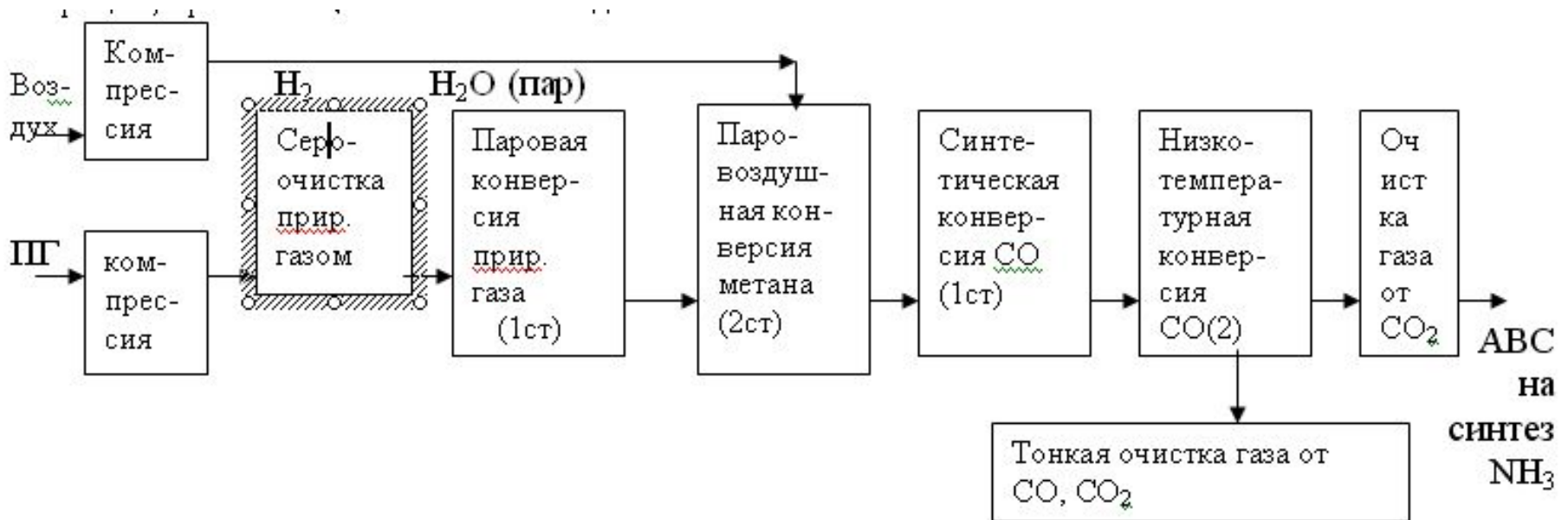
Реакции окисления гомологов метана протекают аналогично



Синтез-газом называется смесь CO и H₂ различного состава, являющаяся исходным полупродуктом для синтеза многих органических соединений: метанола ($\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$), диметилового эфира, альдегидов через гидрокарбонилирование и других продуктов.

По различным оценкам, зависящим от конкретных условий, **стоимость синтез-газа** в себестоимости метанола и аммиака составляет от **50 до 80%**.

При получении синтез газа выделяют несколько стадий или технологических операций, протекающих в такой последовательности:



Обычно работают при соотношении $H_2O:CH_4 = 1:3$ и получают газ с отношением $(H_2 + CO_2)/(CO + CO_2)$ близким к 3, пригодным для синтеза аммиака. Более низкий показатель отношения $H_2:CO$, необходимый для синтеза метанола и углеводородов, достигают добавлением CO_2 или O_2 .

Основные недостатки паровой конверсии:

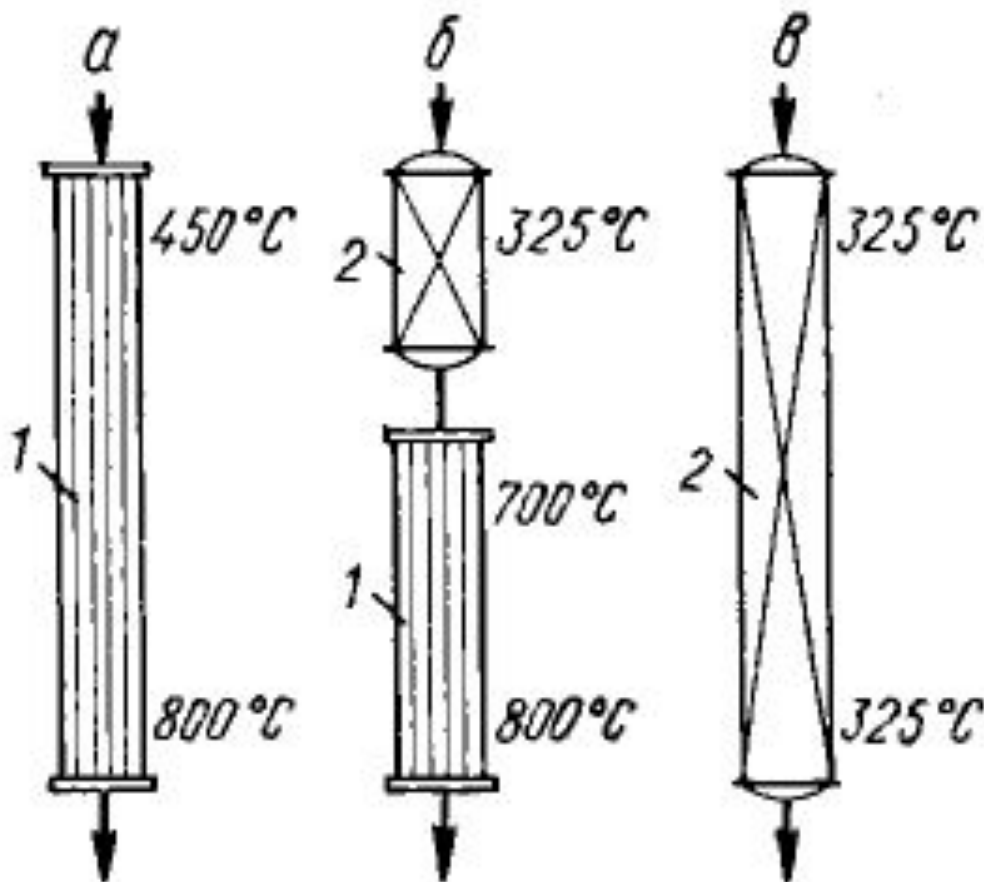
- 1) высокая стоимость перегретого водяного пара;
- 2) образование значительных избыточных количеств CO_2 ;
- 3) получаемый синтез-газ состава $\text{H}_2:\text{CO} = 3:1$ удобен для синтеза аммиака, но неудобен для синтеза метанола, уксусной кислоты и углеводородов по методу Фишера-Тропша.

Каталитическая конверсия жидких углеводородов

Т а б л и ц а 2

Характеристики применяемых видов нефти

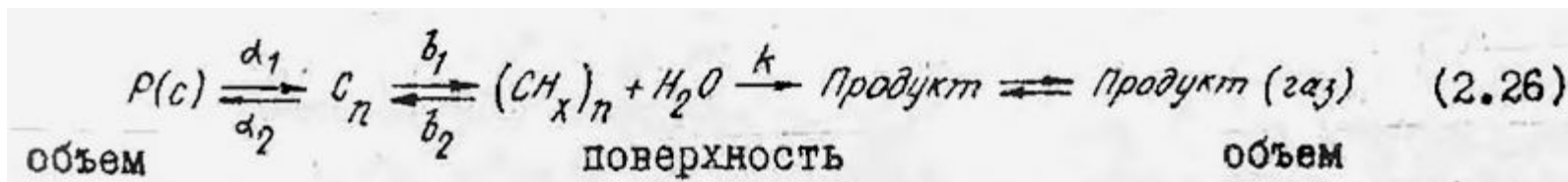
Показатели	I	II	III	IV
Удельный вес (при 15,5° С)	0,65	0,69	0,71	0,73
Начальная точка кипения, °С	40	36	46	32
Конечная точка кипения, °С	89	142	162	183
Ненасыщенные углеводороды, об. %	1	1	1	1
Ароматические углеводороды, об. %	1	5	6	10
Насыщенные углеводороды, об. %	98	94	93	89
S (суммарная), ppm	210	540	350	1500
C, %	83,3	84,6	85,1	85,4
H ₂ , %	16,7	15,1	15,1	14,9
Средний молекулярный вес	78±2	88±2	99±1	110±3



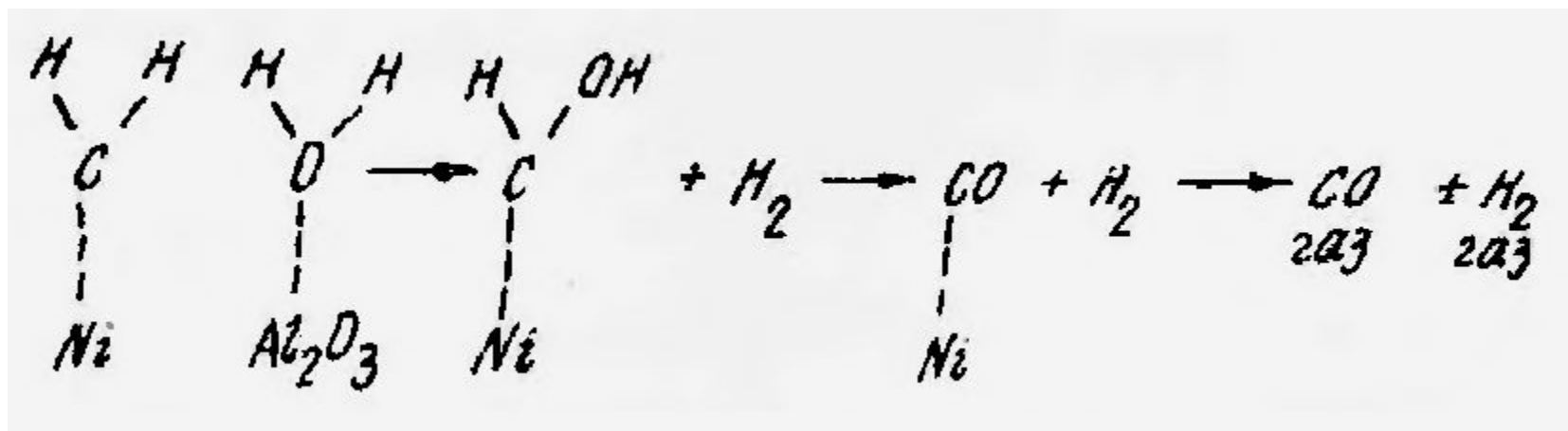
Технологические варианты осуществления процесса каталитической конверсии бензина: одноступенчатая высокотемпературная (а), двухступенчатая (б), одноступенчатая низкотемпературная (в) конверсия:
1 — трубчатый реактор.
2 — емкостный реактор.

Первая ступень газификации бензина при температуре 325—350° С с образованием метансодержащего газа ;
вторая ступень конверсии метана при 700—800° С. Первая ступень осуществляется в емкостном адиабатическом реакторе над низкотемпературным никелевым катализатором; вторая протекает в трубчатом аппарате с подводом тепла

Первоначально углеводороды адсорбируются на никелевой поверхности, где происходит их разрыв на отдельные фрагменты, состоящие из одного или, возможно, двух углеродных атомов (CH_x), затем эти фрагменты реагируют с адсорбированным паром. Вероятно, пар адсорбируется на активных местах, отличных от тех, на которых адсорбируются углеводороды, и происходит миграция одного или обоих реагентов по активной поверхности, приводящая к их столкновению. В результате происходит химическое взаимодействие. Продуктами реакции являются водород и молекулы, содержащие один углеродный атом (CH_4 , CO , CO_2). Продукты десорбируются и переходят в газовую фазу. Образовавшаяся смесь термодинамически не равновесна. Поэтому продукты снова частично адсорбируются на катализаторе и вступают во взаимодействие с сырьем и между собой. В результате при достаточно большом времени контакта образуется равновесная газовая смесь.



Предполагают, что после разрыва С-С-связи образуются фрагменты CH_2 и реакция на никеле, нанесенном на оксид алюминия, идет по следующей схеме:



Из всех углеводородов (исключая метан) наиболее устойчивым и реагирующим с минимальной скоростью является этан. Адсорбция этана сопровождается диссоциацией C-H-связи с образованием C_2H_5 , который затем быстро дегидрирует в $C_2H_x^*$ и устанавливается равновесие между C_2H_5 и $C_2H_x^*$ на активной поверхности. В химсорбированном $C_2H_x^*$ разрывается C-C -связь, и получаются моноуглеродные фрагменты, которые быстро взаимодействуют с сорбированными молекулами воды и образуют CO и CO_2 , или с водородом - образуют CH_4 .

Технологические схемы производства водорода из жидких углеводородов

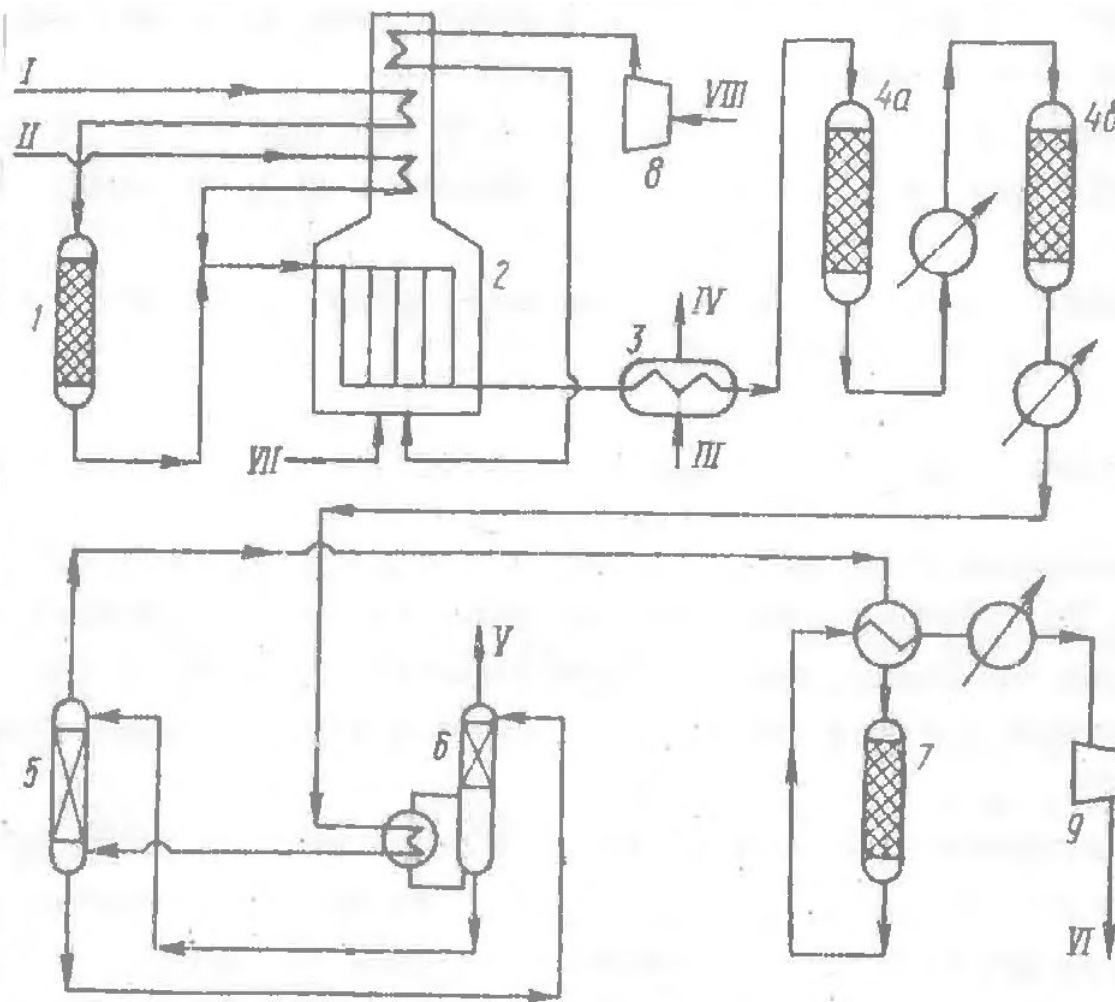


Схема типовой водородной установки:

- 1 - реактор десульфирования;
- 2 - трубчатая печь конверсии;
- 3 – котел-утилизатор;
- 4а, 4б - среднетемпературный и низкотемпературный конверторы метана;
- 5 - абсорбер CO_2 ;
- 6 - регенератор;
- 7 - метанатор; 8,9-компрессор

I - углеводородное сырье; II - технологический пар; III - питательная вода; IV - пар высокого давления; V - двуокись углерода; VI - водород; VII - топливный газ; VIII - воздух.

Т а б л и ц а 22. Состав газа на разных стадиях производства водорода при $P = 2,2$ МПа (об.%)

Компонент	Сырье	После конверсии углеводородов	После первой ступени конверсии CO	После второй ступени конверсии CO	После очистки от CO ₂	После метанирования
-----------	-------	-------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	---------------------

Нефтезаводской газ, $t = 830^{\circ}\text{C}$

CO ₂	-	10,1	16,8	18,5	0,7	0,3
CO	-	10,7	2,4	0,4	0,4	0,1
H ₂	47,5	75,9	77,7	78,1	95,1	95,0
CH ₄	27,7	3,4	3,1	3,1	3,7	4,6
C ₂ +высш.	24,8	-	-	-	-	-

Нефтезаводской газ, $t = 850^{\circ}\text{C}$

CO ₂	-	12,0	18,5	20,6	0,6	0,1
CO	-	11,2	2,9	0,3	0,4	0,1
H ₂	32,8	74,4	76,4	77,0	96,4	96,3
CH ₄	20,2	2,4	2,2	2,1	2,5	3,5
C ₂ +высш.	47,0	-	-	-	-	-

Природный газ, $t = 880^{\circ}\text{C}$

CO ₂	0,1	10,5	17,7	19,8	0,6	0,1
CO	-	11,9	2,9	0,3	0,4	0,1
H ₂	-	76,0	77,9	78,4	97,2	97,1
CH ₄	93,0	1,6	1,5	1,5	1,8	2,7
C ₂ +высш.	6,9	-	-	-	-	-

Очистка газа от катализаторных ядов.

Общий технологический подход к процессам очистки можно разделить на три метода:

1. Абсорбционный метод основан на различной растворимости газов в жидкостях и в большинстве случаев сопровождается химической реакцией газа с хемосорбционным раствором, поскольку физическая абсорбция газов в жидкостях близка к процессам абсорбции с образованием слабых химических связей. Условия проведения абсорбционной очистки обычно характеризуются повышенным давлением и пониженными температурами. Технология абсорбционного метода представляет собой замкнутый цикл с непрерывно циркулирующим жидким абсорбентом, который поглощает примеси в абсорбере и выделяет их в регенераторе, восстанавливая свою поглощательную способность. Стадия регенерации раствора осуществляется при снижении давления и повышении температуры.

2. Адсорбционный метод основан на селективном извлечении примесей твердыми поглотителями - адсорбентами. Поглотительная способность твердого вещества зависит от химического состояния поверхности сорбента, его пористости, свойств поглощаемой примеси, температуры, давления. В зависимости от полноты химического взаимодействия и условий проведения процесса в адсорбционном методе может наиболее ярко проявляться физическая адсорбция с последующей капиллярной конденсацией или хемосорбция. Физическая адсорбция наблюдается при обычной или низкой температуре, хемосорбция при повышенной. Использование твердых адсорбентов наиболее эффективно при небольших концентрациях примесей в газах. В промышленности широко распространен периодический процесс адсорбции, когда газ продувают через покоящийся слой гранулированного адсорбента, а затем, после потери адсорбционной способности, поглотитель заменяют или регенерируют. Регенерацию без выгрузки из реакционного аппарата осуществляют только в случае использования поглотителей, физически адсорбирующих примеси, которые при обработке горячим инертным газом или паром можно отдуть.

3. Каталитический метод очистки основан на переработке вредных примесей в инертные вещества или соединения, хорошо поглощаемые на последующих стадиях абсорбционной или адсорбционной очистки. Для этого удаляемое вещество должно химически провзаимодействовать на поверхности катализатора с компонентами, содержащимися в очищаемом газе, или со специально добавляемыми в смесь веществами. Состав твердого вещества катализатора в процессе очистки не изменяется и все протекающие на его поверхности реакции, подчиняются общим закономерностям гетерогенно-каталитических процессов. Так же как и адсорбционные способы очистки, каталитический метод высокоэффективен при переработке небольших концентраций удаляемого компонента, содержание которого после очистки снижается на несколько порядков. Практическую оценку активности катализаторов очистки осуществляют по количеству перерабатываемых примесей единицей объема катализатора или по максимально допустимой объемной скорости, при которой обеспечивается требуемая степень превращения. Каталитическое обезвреживание примесей в промышленных условиях проводят при повышенных температурах и давлениях.

Степень очистки газов обуславливается технологическими требованиями и в каждом конкретном случае квалифицируется на грубую, среднюю и тонкую. Для достижения высоких степеней очистки почти всегда используют две и более ступени очистки, которые могут отличаться способом ведения процесса.

Сырье для каталитической конверсии углеводородов должно удовлетворять ряду требований. Сырьем могут служить природные газы различного состава, сжиженные углеводороды, газы и бензиновые фракции с температурой кипения до 200°C, газоконденсат, прямогонные бензиновые фракции (нафта- смесь углеводородов, кипящих в интервале температур от 65 до 200 °C), бензины-рафинаты, бензины крекинга и гидрокрекинга. С повышением температуры кипения сырья розрастает опасность отложения полимерных соединений. Это главным образом относится к низкотемпературной конверсии. Присутствие в сырье олефиновых и ароматических углеводородов также увеличивает склонность к полимеризации. Олефинов в сырье должно содержаться не более 1%. При их более высоком содержании необходима очистка сырья, например гидрированием непредельных соединений. В природном газе и бензиновых фракциях практически всегда присутствует некоторое количество сернистых соединений и других веществ, являющихся каталитическими ядами, В первую очередь к ним относятся хлор, свинец и мышьяк.

Очистка от соединений серы.

Углеводородные газы различных месторождений, кроме сероводорода H_2S , могут содержать сероуглерод CS_2 , серооксид углерода COS , тиюфен $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ и меркаптаны RSH . Общее количество сернистых примесей колеблется от 0 до 1000 мг/нм^3 (в пересчете на серу). При отсутствии или незначительном содержании соединений серы природные газы одорируют, т.е. вводят в них при транспортировке пахнущие примеси. Обычно одорантом служит смесь 95% этилмеркаптана $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ и 5% дисульфида $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$, суммарное содержание которых не превышает 16 мг/нм^3 .

Содержание серы в сырье не должно превышать $0,5 \text{ мг/м}^3$, учитывая увеличение объема газа при конверсии. Примерно такое же содержание серы допустимо и при низкотемпературной конверсии бензинов или гомологов метана в природном газе. Установка с парокислородной конверсией природного газа и высокотемпературной конверсией CO могут работать при наличии серы до 10 мг/м^3 . При значительном содержании сероводорода в сырье могут быть применены абсорбционные способы очистки с утилизацией серы, например мышьяково-содовый, который дает серу чистотой 98,6-99,6 %.

Щелочная очистка от серы.

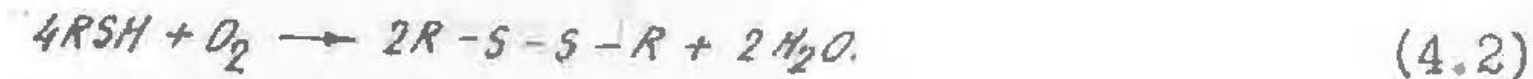
Достаточно эффективным и экономичным способом удаления сернистых соединений является щелочная очистка. Она широко используется в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Меркаптаны поглощаются щелочью:

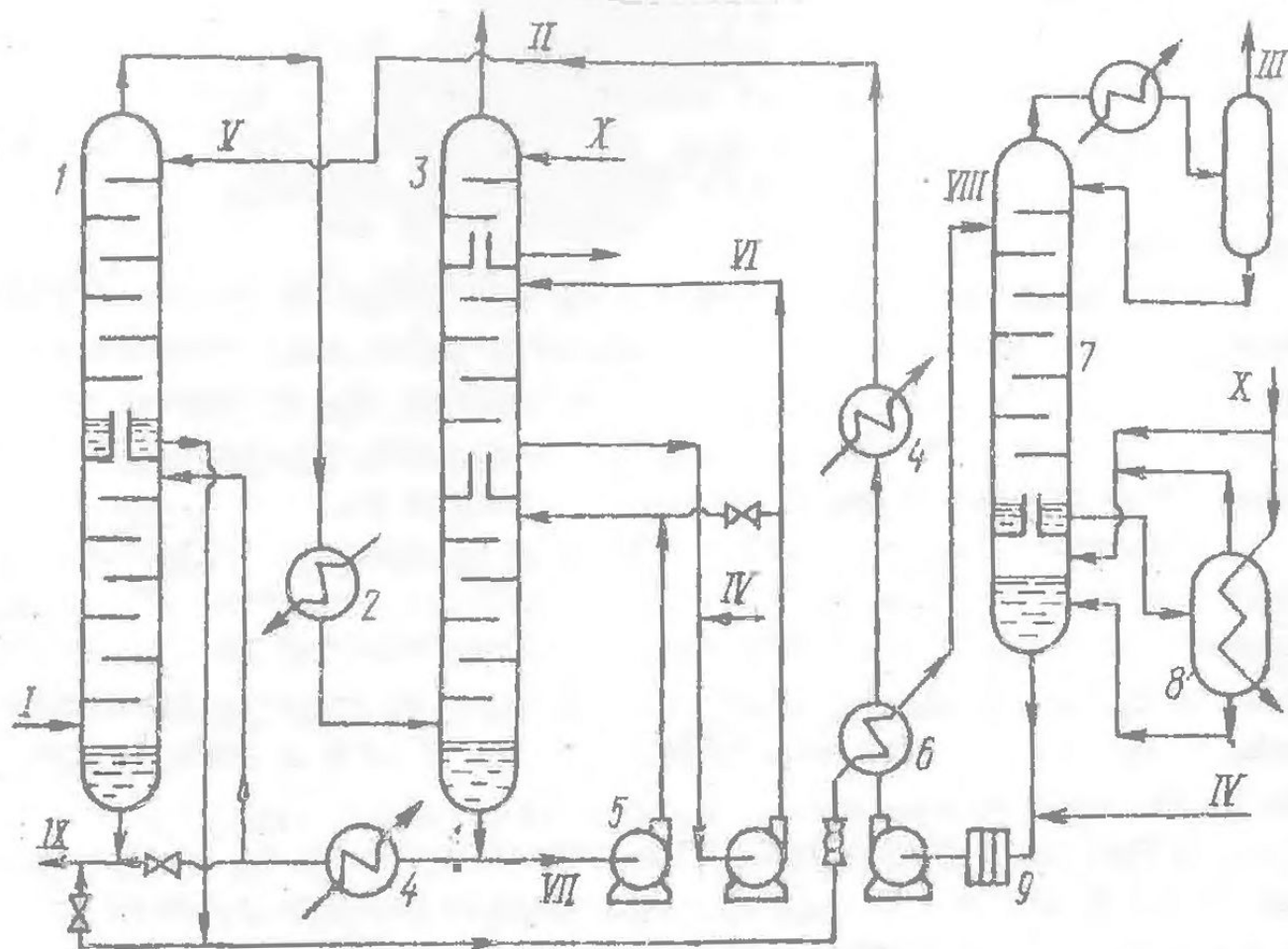


где R - углеводородный радикал.

При продолжительном контакте со щелочью, особенно в присутствии кислорода и двуокиси углерода, меркаптаны могут окисляться до дисульфидов и полисульфидов, плохо растворимых в щелочи:



Растворимость резко уменьшается с ростом температуры, следовательно, десорбцию меркаптанов можно производить нагреванием. Теплота растворения этилмеркаптана 12,3 ккал/моль (51,6 кДж/моль). По условиям равновесия при $P = 1,0$ МПа и $t = 20^\circ\text{C}$ для практически полного извлечения этилмеркаптана из 1000 нм³ газа необходимо лишь 0,04 м³ 5%-ного раствора NaOH.



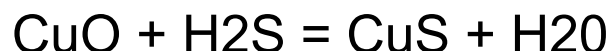
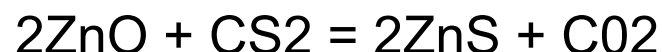
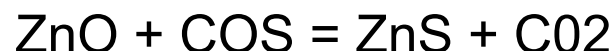
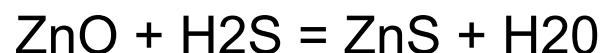
Технологическая схема двухступенчатой щелочной очистки газа:

1- абсорбер холодной очистки; 2 - подогреватель; 3 - абсорбер горячей очистки, 4 - охладитель; 5- насос; 6-теплообменник; 7 - десорбер; 8- кипятильник; 9 - фильтр. I - сырой газ, II- очищенный газ; III - газы регенерации; IV -свежая щелочь; V -регенерированный раствор, VI - крепкий раствор (12-18%) щелочи; VII- частично отработанный раствор; VIII - насыщенный раствор; IX - отработанный раствор; X - вода.

Сухие методы очистки газа от серы.

В качестве твердых поглотителей используются оксиды цинка, меди, марганца, синтетические цеолиты, активированный уголь, оксиды железа.

При использовании оксидов цинка протекают следующие реакции:



Поглотительная способность оксидов цинка зависит от условий их приготовления. При температуре 250-300°C и давлении до 40 ат остаточное содержание H₂S в газе не превышает 0,02-0,06 мг/м³. Поглотитель не регенерируется.

Синтетические цеолиты алюмосиликаты (Na₂₀·Al₂O₃·2,5-3,5SiO₂) имеют удельную поверхность 800-1000 м²/г. Их сероемкость до проскока составляет 1-5%. Адсорбцию сернистых соединений производят при комнатной температуре. Регенерация осуществляется при 300-600°C азотом, очищенным газом или другими агентами.

Очистка газа гидроксидом железа основана на реакции:

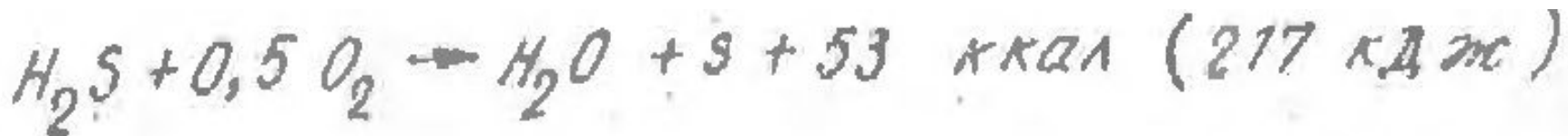


Очистку газа от сероводорода по этому способу обычно проводят в щелочной среде при умеренной температуре. В нейтральной или кислой среде образующиеся сульфиды железа при повышенной температуре (более 50 °С) теряют кристаллизационную воду и при регенерации трудно превращаются в гидроокись железа, но довольно легко переходят в неактивные сульфаты и полисульфиды двухвалентного железа, неспособные поглощать сероводород.

В качестве поглотителей, содержащих активную гидроокись железа, применяют болотную руду или так называемый красный шлам отход производства глинозема. Перед использованием болотную руду измельчают и смешивают с древесными опилками в объемном отношении 1:1. Для создания щелочной среды к смеси добавляют около 0,5% гашеной извести, а иногда соды. Перед загрузкой в аппараты очистную массу увлажняют до содержания 30-40% влаги. Теоретически 1 кг окиси железа при полном превращении в сульфид поглощает 0,6 кг серы.

Очистка углеводородов от серы на активированном угле.

Очистка заключается в каталитическом окислении сероводорода кислородом до элементарной серы:



Избыток кислорода по сравнению со стехиометрическим количеством должен соответствовать концентрации O_2 на выходе газа не более 0,1 %.

Для протекания реакции с достаточной скоростью при нормальной температуре к газу добавляется аммиак в количестве 0,2 г/м³, который поддерживает необходимую щелочность поверхности активированного угля. Сера адсорбируется на угле и затем извлекается при регенерации. В промышленных реакторах рекомендуется применять зерна угля размером 1-2 мм. Высота слоя - около 100 мм. Влажность поступающего на очистку газа должна быть около 100%. Применяются специальные сероёмкие угли, характеризующиеся развитой системой переходных пор радиусом $3 \cdot 10^{-9}$ м,

объем которых превышает $0,5 \cdot 10^{-3}$ м³/кг. Сероёмкость таких углей составляет 100-140% от массы угля или 470-520 кг/м³ угля.

Регенерацию углей производят раствором сернистого аммония, включающего 110-120 кг/м³ аммиака и 75-80 кг/м³ сульфидной серы. В процессе регенерации сернистой аммоний превращается в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ который разлагается затем острым паром при температуре 125-130°C:



(4.9)

Получаемая в жидком виде сера отделяется от раствора вследствие разности плотностей и имеет чистоту 99,9÷99,97%,

Каталитическое гидрирование сероорганических соединений.

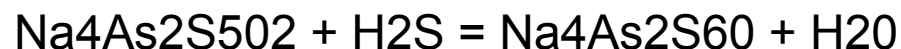
Содержащиеся в сырье сернистые соединения, недостаточно полно удаляемые с помощью поглотителей, должны быть переведены в сероводород. Для этого служит процесс гидрирования на катализаторах, содержащих оксиды железа, кобальта, никеля, меди, цинка. Реакции являются экзотермическими. Но в связи с незначительным содержанием серы в очищенном газе процесс можно считать изотермическим.

Катализаторы гидрирования. В промышленности используются наносные кобальт-молибденовые и никель-молибденовые катализаторы на носителе из активного оксида алюминия. Они содержат до 5% CoO и 15% MoO₃ или до 10% NiO и 10% MoO₃. Катализаторы выпускаются как в таблетированном, так и в формованном виде.

Жидкостные методы очистки газа от серы

При содержании в газе 20-40 г/м³ сернистых соединений применяют мышьяково-содовый метод очистки или используют органические поглотители.

В **мышьяково-содовом** способе в качестве поглотителя используют раствор тиоарсената натрия. Хемосорбция сероводорода раствором тиоарсената натрия происходит вследствие замещения кислорода серой по реакции:



Насыщенный сероводородом раствор регенерируют путем продувки воздухом. При этом происходит реакция:



в результате которой сера выделяется в элементарном виде.

Раствор снова приобретает первоначальную поглотительную способность и после отделения серы возвращается на очистку газа. Серу направляют на переплавку и выводят из технологического цикла.

Очистка технологических газов от кислородсодержащих соединений.

Кислородсодержащие соединения являются ядами для катализаторов синтеза аммиака и метанола. Кислородсодержащие примеси (H_2O , CO , CO_2 и O_2) в синтез-газе отравляюще действуют на катализатор синтеза аммиака, снижая его производительность. Допустимое содержание различных кислородсодержащих примесей в азотоводородной смеси, направляемой на синтез аммиака, не должно превышать 0.002%, хотя количество отдельных компонентов может колебаться. Технологический газ перед очисткой содержит в своем составе 15-30% CO_2 и 0.3-4.0% CO , кислород после паровой конверсии оксида углерода (2) полностью отсутствует, а водяной пар конденсируется при охлаждении. Поэтому следующей стадией технологического процесса является очистка газа от CO и CO_2 . Для очистки газа от этих соединений применяются как физические, так и химические методы.

Очистка газа промывкой водой под давлением

CO_2 и H_2S достаточно хорошо растворяются в воде по сравнению с другими газами. Например, при 0°C и 760 мм рт. ст. растворимость CO_2 в воде в 81 раз, а растворимость сероводорода в 218 раз больше растворимости водорода.

Значительное влияние на растворимость газов в воде оказывает давление. Количество водорода, азота, оксида углерода и кислорода, растворяющихся в воде, возрастает прямо пропорционально увеличению их парциального давления, т. е. эти газы подчиняются закону Генри. С увеличением давления сверх 5 ат растворимость CO_2 как реального газа начинает заметно отклоняться от закона Генри. Вследствие этого для определения растворимости диоксида углерода в воде под повышенным давлением необходимо учитывать летучесть CO_2 .

Химические методы очистки.

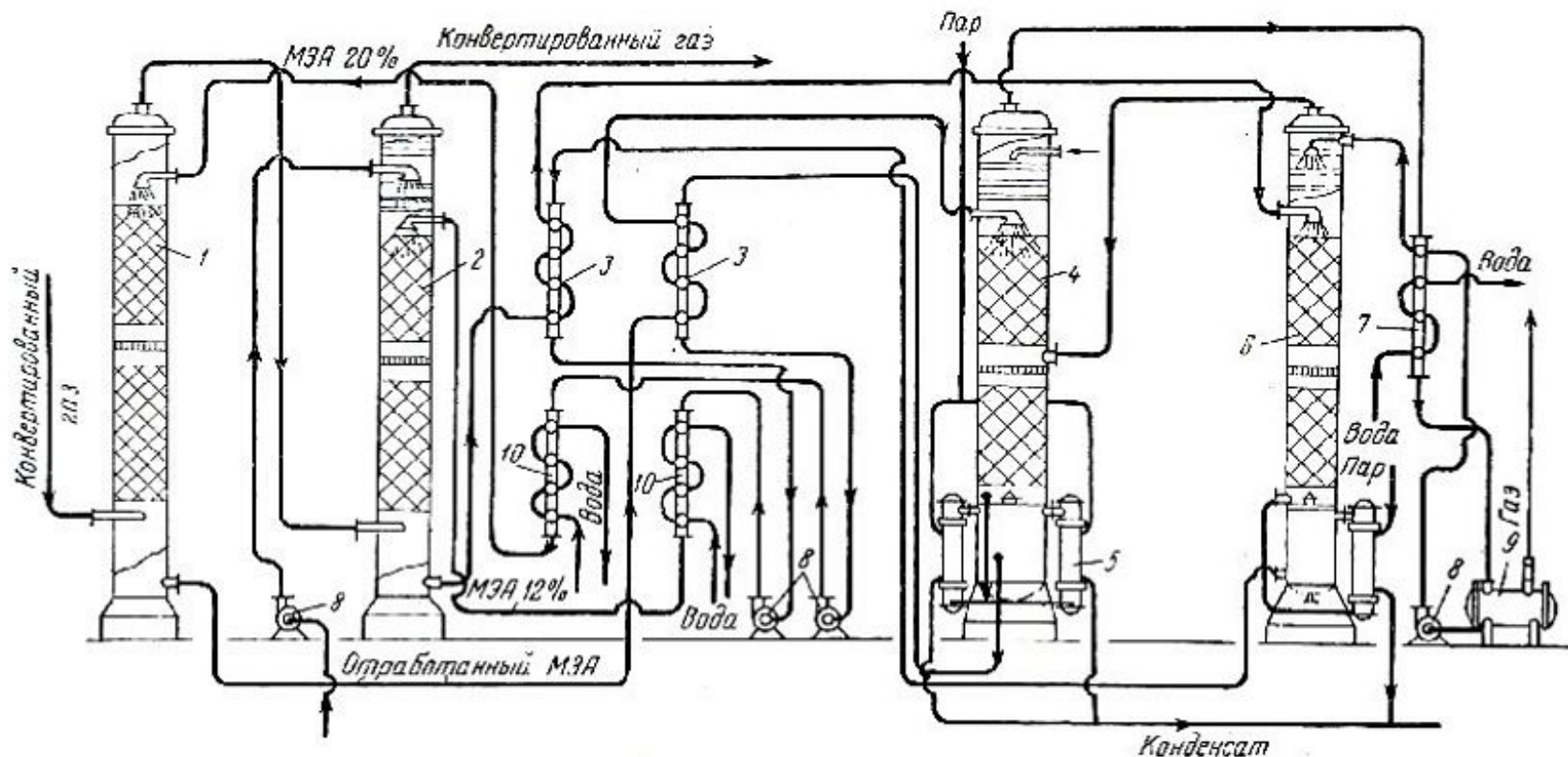
Большинство химических методов основано на абсорбции этих примесей растворами химических реагентов, а в случае тонкой очистки - на каталитическом восстановлении их до H_2 и CH_4 . Почти все способы удаления CO_2 дают возможность получить CO_2 в качестве побочного продукта, используемого в производстве карбамида. Абсорбционные методы очистки являются циклическими процессами. На стадии абсорбции CO_2 поглощается растворителем и газ направляется на дальнейшую переработку. Насыщенный CO_2 раствор подается на регенерацию, которая осуществляется либо сбросом давления, либо нагревом раствора, либо и тем и другим одновременно.

Оценка промышленных способов очистки конвертированного газа от CO_2 показывает, что если энергоматериальные затраты по 2-х-ступенчатой МЭА очистке принять за 100%, то затраты по очистке активной K_2CO_3 составляют 138%.

В современной технологии переработки природного газа очистка от оксида углерода (4) с использованием аминоспиртов занимает первое место в общем числе промышленных способов. Применяемые растворы содержат этанольные аминсоединения - моноэтанолламин $(C_2H_5O)NH_2$ (МЭА), диэтанолламин $(C_2H_5O)_2NH$ (ДЭА) и триэтанолламин $(C_2H_5O)_3N$ (ТЭА). МЭА обладает большей основностью и поэтому применяется для очистки газа от кислых примесей. ДЭА в меньшей степени, чем МЭА, поглощает CO_2 , однако его используют при очистке горячими щелочными растворами, так как парциальное давление ДЭА над растворами на порядок ниже. Благодаря этому технологические потери адсорбента также значительно снижаются. В технологии извлечения оксида углерода (4) из конвертированного газа применяют 12-20% растворы МЭА. Отработанные растворы аминоспиртов подвергают регенерации при повышении температуры до кипения раствора. Наибольший эффект регенерации достигается при давлении 0.138-0.246 МПа, когда теплота десорбции выше теплоты испарения растворителя. При этом происходит полная регенерация раствора при меньших затратах теплоты.

Практически для извлечения двуокиси углерода из конвертированного газа применяются 12 -35%-ные растворы моноэтаноламина. В зависимости от концентрации моноэтаноламина, парциального давления CO_2 в очищаемом газе и температуры абсорбции 1 м³ раствора МЭА поглощает 18—45 м³ двуоксида углерода. Температура абсорбции CO_2 поддерживается большей частью в пределах 38 -45°С. Современные установки работают преимущественно под давлением 13- 18 ат.

После абсорбции двуокиси углерода растворы этаноламинов можно регенерировать подогреванием их при атмосферном давлении. В кипящем при 1 ат растворе карбонат моноэтаноламина диссоциирует недостаточно полно, в связи с чем регенерацию раствора МЭА, насыщенного CO_2 , целесообразно вести при несколько повышенном давлении.

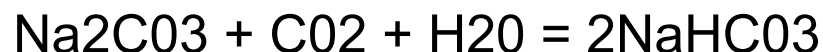
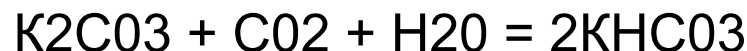


1-абсорбер первой ступени; 2-абсорбер второй ступени: 3- теплообменники: 4.6-регенераторы: 5-подогреватель; 7- теплообменник-холодильник; 8-насосы; 9-сепаратор: 10-водяные холодильники.

Схема очистки конвертированного газа от CO₂ растворами моноэтаноламина (МЭА)

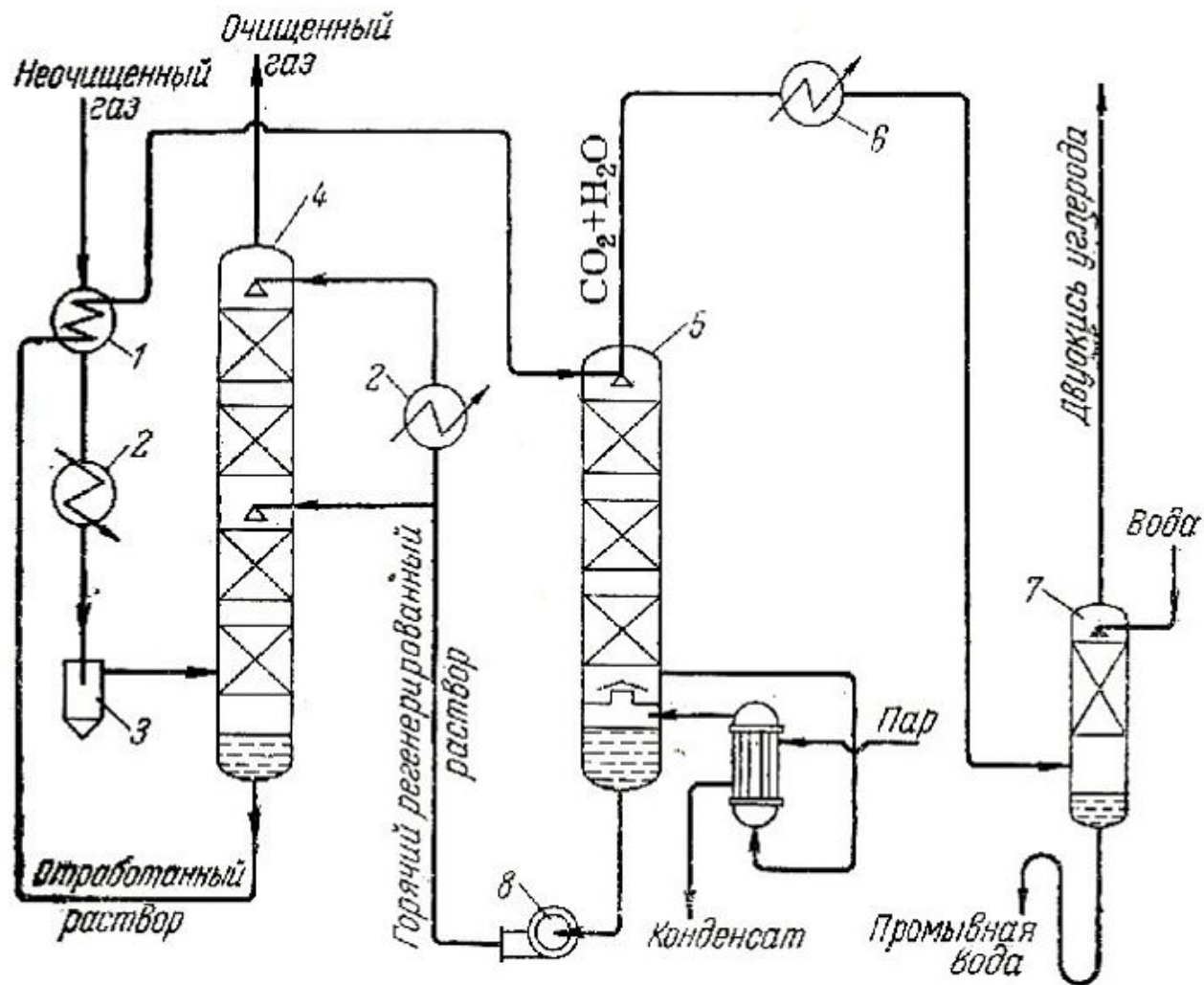
Очистка газа от CO₂ горячими растворами поташа

При поглощении двуокиси углерода карбонатами натрия или калия происходит образование бикарбонатов:



Высокие температуры абсорбции и регенерации (110-120 °C), при которых растворимость бикарбоната калия значительно повышается, позволяют применять растворы поташа, содержащие около 25% K₂CO₃. Поглотительная способность раствора в этих условиях составляет около 20- 25 объемов CO₂ на 1 объем жидкости.

Степень превращения карбоната в бикарбонат при абсорбции CO₂ обычно доводят до 70- 75%, степень регенерации бикарбоната в карбонат тоже не превышает 70- 75%.



1-теплообменник: 2-холодильник; 3-влагоотделитель: 4- абсорбер; 5- регенератор: 6-конденсатор: 7-скруббер: 8- циркуляционный насос.

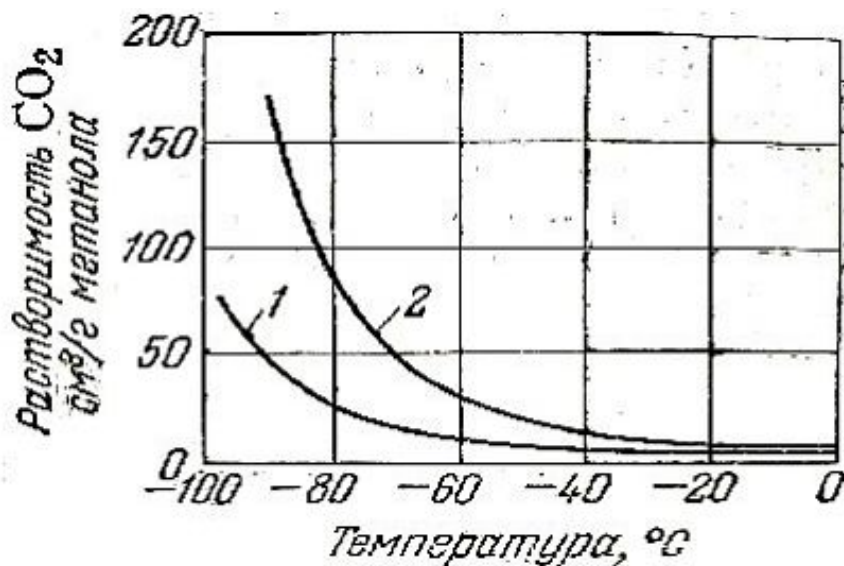
Схема очистки газа от CO_2 горячими растворами поташа

Наибольшее применение получил метод очистки горячим раствором поташа при давлении 2.56-2.96 МПа и концентрации K_2CO_3 25-30% (мас.). В качестве активатора добавляют не менее 2% ДЭА, антикоррозионного ингибитора V_2O_5 - 0.5% (мас). Температуру в процессе абсорбции повышают до 360-380К, температуру регенерации в кубовой части поддерживают не ниже 390К. После очистки газа растворами МЭА или поташа конвертированный газ содержит в своем составе 0.03-0.05% оксида углерода (4). что требует проведения более тонкой очистки газов.

Кроме того, при абсорбционной очистке от CO_2 почти не удаляется оксид углерода (2), содержание которого в технологических газах может составлять 0.3-4% (об). Для выделения CO из газов применяют медноаммиачные растворы.

Очистка газа от CO₂ низкотемпературной абсорбцией метанолом

В интервале температур от -30 до -60 С при давлении 1-3 МПа метанол эффективно поглощает CO₂, H₂S, органические соединения и другие примеси, содержащиеся газовой смеси.

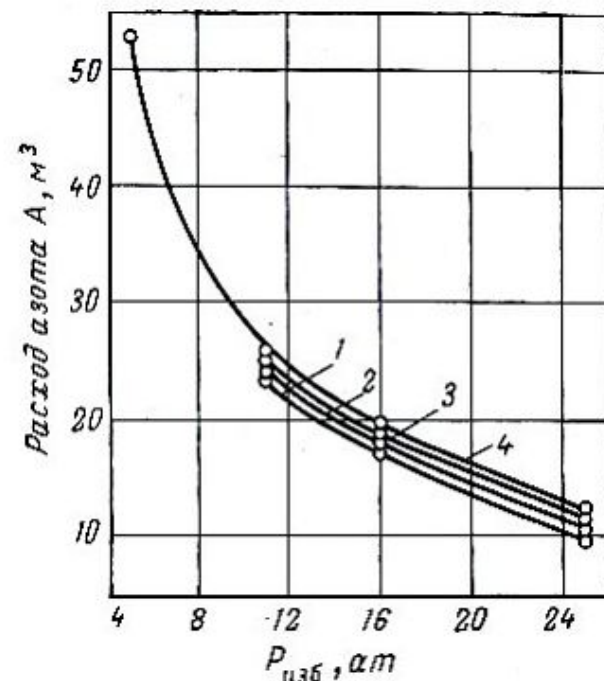


Растворимость CO₂ в метаноле при низких температурах

Очистка газа методом промывки жидким азотом

Жидкий азот хорошо растворяет оксид углерода, кислород, аргон и метан. Этот процесс основан на физической абсорбции.

Жидкий азот можно использовать для промывки от оксида углерода конвертированного или коксового газов. Для этой цели применяют чистый азот, содержащий 99,998% основного вещества (N_2). Используя азот такой чистоты в качестве абсорбента, принципиально можно достигать высокой степени очистки от CO и метана и иметь незначительное остаточное содержание кислорода. Абсорбция оксида углерода из конвертированного газа жидким азотом осуществляется при температуре около -190°C и повышенном давлении (1,4-3 МПа). В этих условиях достигается практически полное извлечение оксида углерода.



Зависимость расхода промывного азота (A) от давления при 83°K
Концентрации CO в газе: 1-2%, 2-3%; 3-4%; 4-6%

Каталитическая очистка N₂/H₂ смеси от оксидов углерода.

Процесс каталитической очистки - гидрирование оксида и диоксида углерода (метанирование) - основан на реакции:



Обе реакции обратимы, однако при протекании в сторону образования конечных продуктов реакции являются экзотермическими, поэтому в соответствии с термодинамикой протекают в определенных пределах температур. В интервале температур до 673K реакции можно считать практически необратимыми и протекающими с полной переработкой оксидов углерода. При этом теоретически возможное выделение теплоты после гидрирования 1% (об) CO + CO₂ способно повысить температуру в зоне реакции на 70-80K.

Катализаторы гидрирования.

Наибольшее распространение в промышленной очистке получили никелевые катализаторы на термостойкой основе (оксиды алюминия, магния, кремния). Активное состояние катализаторов гидрирования достигается после активирования в восстановительной среде. Эксплуатационная способность катализирующей системы этого типа состоит в том, что после восстановления катализатор должен работать при температуре 523-673К, давлении до 29.6МПа и объемной скорости 6000-20000ч⁻¹.

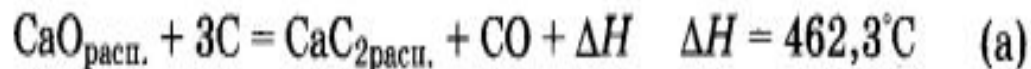
Исследования механизма гидрирования оксидов углерода привели к заключению, что промежуточные соединения на поверхности катализатора могут выполнять роль фенольного комплекса формальдегида. На ход процесса оказывают влияние диффузионные факторы, так как вся переработка оксидов углерода протекает на границе равновесных превращений.

Получение ацетилена

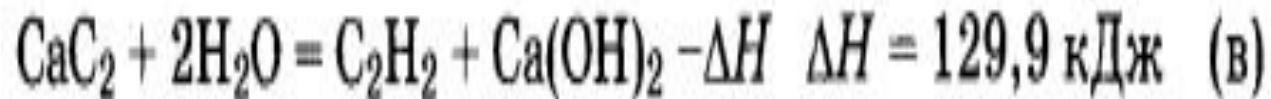
Ацетилен C_2H_2 получают либо из карбида кальция и воды, либо плазмохимическим способом из природного газа (метана)

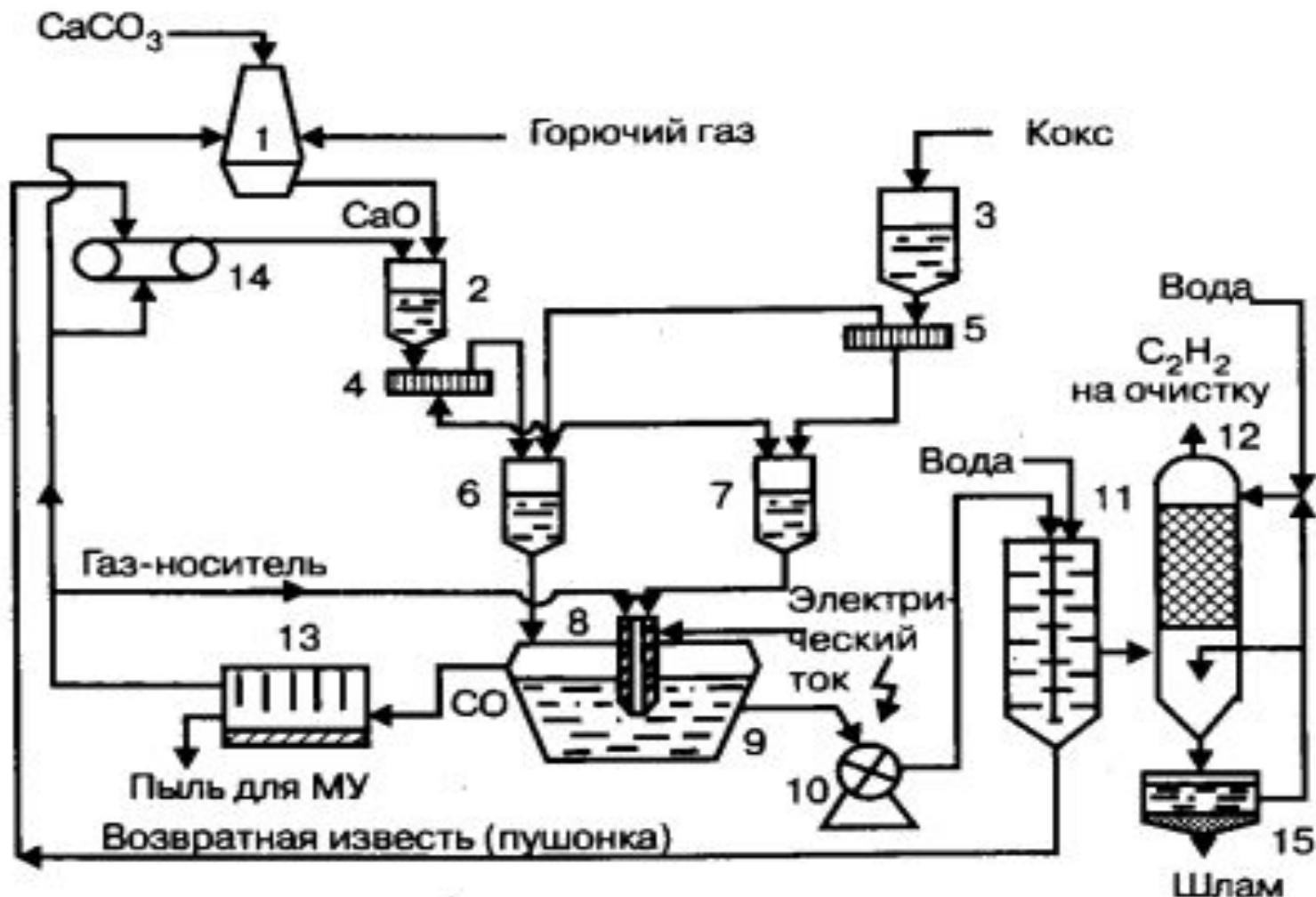
Получение ацетилена карбидным способом

Процесс производства ацетилена карбидным методом складывается из двух последовательных стадий: получение карбида кальция и его разложение водой (гидратация). Реакция образования карбида кальция представляет необратимую эндотермическую реакцию, протекающую в форме «растворения» углеродистого материала в расплаве смеси оксида кальция и образовавшегося карбида кальция:



Реакция гидратации карбида кальция с образованием ацетилена представляет экзотермическую необратимую гетерогенную реакцию взаимодействия карбида кальция с водой:



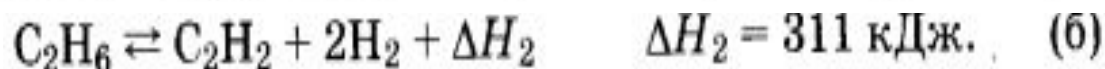
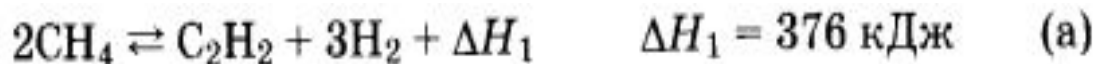


Технологическая схема производства ацетилена:

1 — обжиговая печь, 2 — бункер оксида кальция, 3 — бункер кокса, 4, 5 — грохоты, 6 — загрузочный бункер обычной шихты, 7 — загрузочный бункер мелкой шихты, 8 — полый электрод печи, 9 — карбидная печь, 10 — дробилка, 11 — сухой генератор, 12 — очистной скруббер, 13 — установка сухой очистки газа, 14 — машина для кальцинирования возвратной извести, 15 — отстойник известкового шлама

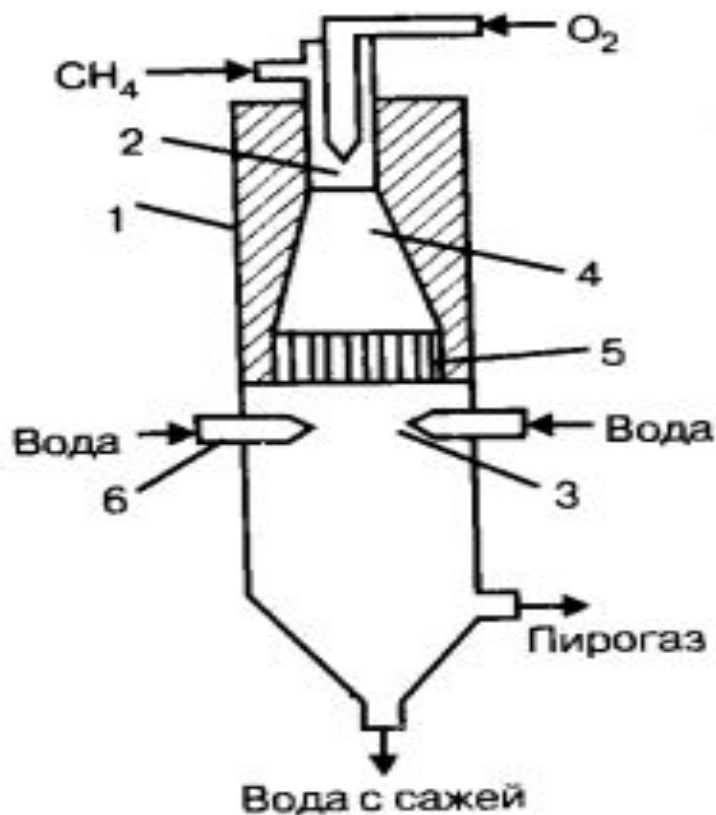
Производство ацетилена из углеводородного сырья

Высокотемпературный пиролиз алканов, используемый в производстве ацетилена из углеводородного сырья, представляет эндотермическую обратимую реакцию их деструкции, протекающую по радикально-цепному механизму и описываемую уравнениями:



Реакция пиролиза углеводородов протекает при высокой температуре. По способу подвода тепла для проведения высокоэндотермической реакции пиролиза углеводородов в ацетилен различают четыре метода.

- 1) Регенеративный пиролиз в печах с огнеупорной насадкой; ее сперва разогревают топочными газами, а затем через раскаленную насадку пропускают пиролизуемое сырье. Эти периоды чередуются.
 - 2) Электрокрекинг при помощи вольтовой дуги, когда углеводородное сырье подвергают пиролизу в электродуговых печах при напряжении между электродами 1000 В. Затраты электроэнергии доходят до 13 000 кВт·ч на 1 т ацетилена, что составляет главный недостаток метода.
 - 3). Гомогенный пиролиз, когда сырье вводят в поток горячего топочного газа, полученного сжиганием метана в кислороде и имеющего температуру 2000 °С. Этот метод можно комбинировать с другими процессами пиролиза, если в горячие газы первой ступени пиролиза вводить пары жидких углеводородов, для расщепления которых в ацетилен требуется более низкая температура. Возможно и совместное получение ацетилена и этилена.
 - 4) Окислительный пиролиз, при котором экзотермическая реакция горения углеводородов и эндотермический процесс пиролиза совмещены в одном аппарате.
- Все эти способы пиролиза углеводородов на ацетилен применяют в промышленности, но наиболее экономичным из них является окислительный пиролиз.



Реактор пиролиза:

- 1 — корпус,
- 2 — смесительная камера,
- 3 — камера горения,
- 4 — диффузор,
- 5 — горелочная плита,
- 6 — форсунки воды

Реактор окислительного пиролиза (рис. 4.5.3) состоит из корпуса прямоугольного сечения размером 5х1,8 м², футерованного огнеупорным материалом, внутри которого размещены смесительная камера, диффузор и горелочная керамическая плита с 780 отверстиями. В горелочной плите расположены две форсунки для подачи в реактор «закалочной» воды. Метан и кислород смешиваются в смесительной камере, проходят диффузор и поступают через отверстия горелочной плиты в камеру горения. Образовавшийся пирогаз отводится из нижней части реактора, в которой осаждается и большая часть сажи и смолы.