

Міністерство освіти і науки України
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ОДЕСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

ТЕХНОЛОГІЯ ЗВ'ЯЗАНОГО АЗОТУ

Навчальний посібник

Затверджено на засіданні кафедри ТНРЕ
Протокол № 11, від 24.05.2021 р.

Одеса: ОП, 2021

Кожухар В.Я. Технологія зв'язаного азоту : навчальний посібник / В.Я. Кожухар, Ю.М. Спутатов, Л.В. Іванченко. Одеса: ОП, 2021. 280 с.

Автори: Кожухар В.Я., д.т.н., професор,
Спутатов Ю.М., к.х.н., доцент,
Іванченко Л.В., к.т.н., доцент.

В.Я. Кожухар, Ю.М. Спутатов, Л.В. Іванченко. Технологія зв'язаного азоту : навчальний посібник. В навчальному посібнику розглянуто загальні питання і теоретичні основи технології зв'язаного азоту. Описано варіанти технологічних схем і основна апаратура. Приведено необхідні довідкові дані, технологічні режими і розрахунки. Навчальний посібник призначено для студентів усіх форм навчання за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 ФІКСАЦІЯ АЗОТУ	6
1.1 Біологічна фіксація атмосферного азоту	6
1.2 Технічні методи фіксації атмосферного азоту	7
1.3 Високотемпературні методи фіксації атмосферного азоту.....	10
1.3.1 Електродуговий метод	10
1.3.2 Плазмовий метод.....	13
1.4 Властивості азоту	15
Контрольні запитання	17
2 ВИРОБНИЦТВО ВОДНЮ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ ВОДИ	18
2.1 Електродні процеси.....	19
2.2 Теоретична напруга електролізу води.....	21
2.3 Баланс напруги електричного струму в електролітичній ванні	22
2.4 Основні характеристики електролізу	24
2.4.1 Продуктивність електролізної ванни	24
2.4.2 Питома витрата енергії	26
2.5 Конструкції електродів та електролізерів.....	26
2.5.1 Конструкції електродів.....	26
2.5.2 Конструкції електролізних ванн.....	28
Контрольні запитання	32
3 ХІМІЧНІ СПОСОБИ ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ І АЗОТОВОДНЕВОЇ СУМІШІ	33
3.1 Газифікація твердого палива з одержанням технологічних газів	34
3.2 Конверсія природного газу. Конверсія метану	37
3.2.1 Конверсія метану водяною парою.....	38
3.2.2 Конверсія метану вуглецю (IV) оксидом.....	44

3.2.3	Конверсія метану киснем	45
3.2.4	Конверсія метану сумішшю окиснювачів	46
3.2.5	Каталізатори конверсії метану	46
3.2.6	Кінетика процесу конверсії метану	49
3.2.7	Технологічні схеми й апарати процесів конверсії вуглеводнів	53
3.3	Термоокиснювальний піроліз метану	54
3.4	Конверсія вуглецю (II) оксиду з водяною парою	57
3.4.1	Каталізатори конверсії вуглецю (II) оксиду	60
3.4.2	Кінетика конверсії вуглецю (II) оксиду	68
3.4.3	Апаратура, що застосовується на стадії конверсії CO	70
3.5	Очищення природних і технологічних газів	71
3.5.1	Очищення природних газів від сполук сірки	72
3.5.2	Очищення технологічних газів від кисневмісних сполук	76
3.6	Технологічні схеми й апарати виробництва синтез-газу	82
3.6.1	Технологічна схема одержання синтез-газу в агрегаті синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу NH ₃	83
3.6.2	Основне технологічне устаткування для одержання синтез-газу	89
	Контрольні запитання	96
4	ВИРОБНИЦТВО СИНТЕТИЧНОГО АМІАКУ	98
4.1	Фізико-хімічні основи синтезу аміаку	101
4.2	Каталізатори, механізм і кінетика синтезу аміаку	105
4.2.1	Дезактивація каталізатора	106
4.2.2	Технологія одержання промислового каталізатора синтезу аміаку ..	108
4.2.3	Марки і характеристики промислових каталізаторів	110
4.2.4	Механізм каталітичної реакції синтезу аміаку	111
4.2.5	Кінетика процесу синтезу аміаку	112
4.2.6	Вплив режимних параметрів на швидкість синтезу аміаку	114
4.3	Технологія синтезу аміаку	116
4.4	Типи реакторів синтезу аміаку	119
4.5	Виділення аміаку і інертних газів з циркуляційного газу	125
4.6	Технологічна схема блоку синтезу аміаку агрегату продуктивністю 1360 т/добу	129
4.7	Устаткування агрегату синтезу аміаку	135
4.8	Збереження і транспортування	140
	Контрольні запитання	141
5	ВИРОБНИЦТВО НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ	143
5.1	Властивості нітратної кислоти	143
5.2	Контактне окиснення аміаку	146
5.3	Окиснення азоту (II) оксиду	155
5.4	Перероблення азоту оксидів на розведену нітратну кислоту	165
5.5	Установки для виробництва розведеної нітратної кислоти	171
5.6	Концентрування розведеної нітратної кислоти	179
5.7	Прямий синтез концентрованої нітратної кислоти	184
	Контрольні запитання	196

6 ВИРОБНИЦТВО АЗОТУ ТА КИСНЮ МЕТОДОМ ГЛИБОКОГО ОХОЛОДЖЕННЯ.....	197
6.1 Реальні гази. Рівняння стану	198
6.2 Одержання низьких температур	201
6.3 Цикли кріогенних установок.....	203
6.4 Розділення повітря	208
Контрольні запитання	216
7 ПРАКТИЧНІ РОЗРАХУНКИ.....	217
7.1 Розрахунки стадії конверсії природного газу.....	217
7.1.1 Розрахунок трубчастої печі	217
7.1.2 Розрахунок конвертора метану другого ступеня	225
7.1.3 Розрахунок конвертора вуглецю (II) оксиду першого ступеня.....	230
7.1.4 Розрахунок конвертора СО другого ступеня	232
7.1.5 Зведений газовий баланс на 1 т аміаку	234
7.1.6 Технологічні розрахунки основних апаратів	238
7.2 Розрахунки циклу синтезу аміаку.....	244
7.2.1 Розрахунок матеріального балансу циклу синтезу аміаку.....	244
7.2.2 Теплові розрахунки основних апаратів.....	252
7.3 Розрахунки виробництва нітратної кислоти.....	258
7.3.1 Розрахунок матеріального балансу контактного апарату.....	258
7.3.2 Розрахунок теплового балансу відділення конверсії аміаку	260
7.3.3 Конструктивний розрахунок конвертора аміаку	262
7.3.4 Розрахунок водяного холодильника-конденсатора.....	263
7.3.5 Розрахунок матеріального балансу за основними потоками всього виробництва нітратної кислоти	267
7.3.6 Розрахунок відділення компресії.....	270
7.3.7 Розрахунок ректора каталітичного очищення.....	272
7.3.8 Розрахунок відділення рекуперації енергії.....	277
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	279

ВСТУП

У всіх індустріально розвинених країнах азотна промисловість є однією з провідних галузей народного господарства. В Україні продукти зв'язаного азоту випускають на хімічних комбінатах, які знаходяться у Одесі, Северодонецьку, Горлівці, Дніпродзержинську, Черкасах, Рівному. Основні продукти азотної промисловості – це аміак і нітратна кислота, які мають дуже широке застосування. На їх основі виробляється велика кількість різних азотних сполук, які дуже важливі для існування й розвитку всього людства.

Люди навчилися використовувати азотні сполуки з давніх часів. Ще до початку нашої ери перша така сполука, відома людству, – нітрат калію – уже застосовувалася для виготовлення займистих сумішей.

Важливою частиною людського організму є білки, до складу яких входить азот. За добу людина споживає 70 – 100 г білків, що містять 12 – 17 г азоту. Тільки рослини здатні синтезувати білкові речовини безпосередньо з нітратних або амонійних сполук і цим забезпечують людину й тварин білками. Запаси природних сполук азоту обмежені. Є поклади натрієвої селітри в Чилі, калієвої селітри в Індії, небагато азоту є у вугіллях (1,0 – 2,5 %), нафті (0,02 – 1,5 %), торфі. Але основна кількість азоту ($4 \cdot 10^{15}$ тонн) міститься в атмосферному повітрі. У результаті кругообігу азоту в природі відбувається синтез із елементарного азоту його сполук, які споживаються рослинами й тваринами, і наступне часткове розкладання сполук азоту знову до азоту. Втрати фіксованого азоту ґрунтом пов'язані з денітрифікацією його сполук, що викликана особливими бактеріями, які містяться в ґрунті. Частина зв'язаного азоту вимивається із ґрунту водою й несеться в моря. Значна кількість азоту, що засвоюється сільськогосподарськими рослинами, взагалі не повертається в ґрунт. Все це вимагає безперервного внесення азоту в ґрунт. На рис. 1.1 наведено форми існування азоту в літосфері.

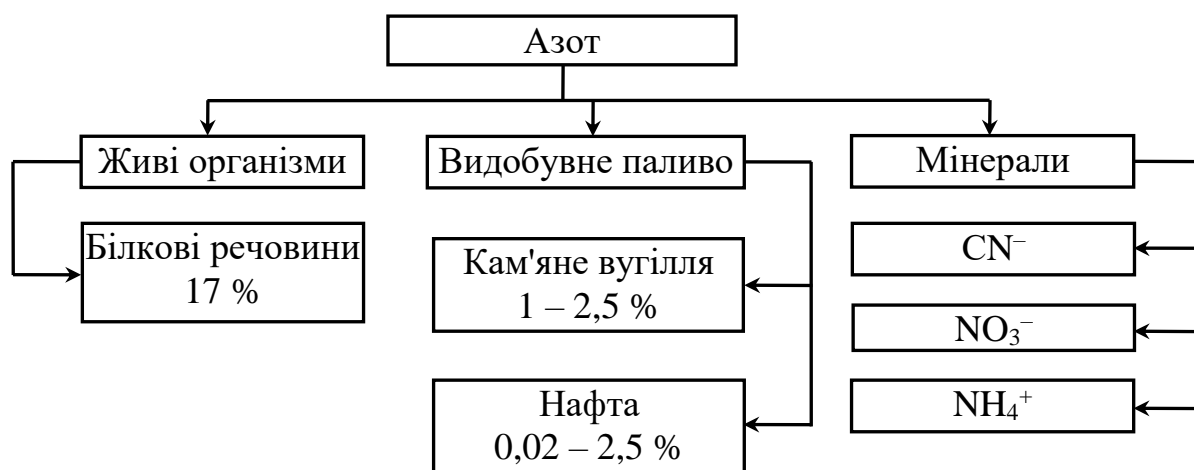


Рис. 1 – Форми існування азоту в літосфері

Основні продукти азотної промисловості – аміак і нітратна кислота. Вони застосовуються:

1. У виробництві добрив:
 - 1.1. Нітратів: калію (KNO_3); натрію (NaNO_3); амонію (NH_4NO_3); кальцію ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$);
 - 1.2. Амонію сульфату ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$);
 - 1.3. Карбаміду ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$);
 - 1.4. Ортофосфатів: моноамоній – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; діамоній – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ та ін.
2. У промисловості для одержання органічних речовин шляхом процесів окиснення і нітрування.
3. Як напівпродукти в синтезі й виробництві барвників.
4. У виробництві пластмас і волокон: капролактаму, нейлону та ін.
5. У виробництві вибухових речовин (нітропохідні деяких органічних речовин).
6. У виробництві окисників для ракетного палива: концентрованої нітратної кислоти, нітроолеуму, рідких азоту оксидів та ін.

1 ФІКСАЦІЯ АЗОТУ

1.1 Біологічна фіксація атмосферного азоту

У наш час існують два методи фіксації атмосферного азоту – біологічний і технічний.

Біологічна фіксація азоту пов'язана з життєдіяльністю мікроорганізмів, що знаходяться в ґрунті, – бактерій. Більше 150 років тому встановили, що ґрунт, у якому росли бобові рослини (горох, віка, люпин, боби), стає родючішим. Така дія бобових рослин пов'язана з тим, що на їх коріннях живуть бактерії, які засвоюють безпосередньо азот з повітря. Наприклад, люцерна залишає в ґрунті до 70 кг азоту на 1 га. На кожному гектарі ґрунту, зайнятого бобовими рослинами, що мають на коріннях клубні, зв'язується від 100 до 300 кг азоту в рік. Дослідники клубнів бобових рослин виявили, що вони містять мікроорганізми, до складу яких входить велика кількість азоту. Бактерії, що живуть у симбіозі з коріннями бобових, харчуються соками рослин, поглинають азот з повітря й переробляють його у форму, доступну для засвоєння рослинами.

На початку ХХ століття були виявлені вільноіснуючі бактерії, – азотобактерії, які в процесі своєї життєдіяльності також здатні перетворювати азот з повітря у форму, засвоювану рослинами. Азотобактерії можуть давати до 50 кг азоту на 1 га ґрунту. У наш час виробляється препарат нітрагін, що сприяє швидкому розмноженню клубенькових бактерій.

Зв'язаний азот надходить у ґрунт також з атмосферними опадами у вигляді нітратної й нітритної кислот, що утворюються при електричних розрядах. Кількість зв'язаного азоту, внесеного в ґрунт із опадами, становить 4 – 15 кг на 1 га ґрунту в рік.

1.2 Технічні методи фіксації атмосферного азоту

Технічний метод фіксації атмосферного азоту дозволяє одержувати мінеральні добрива з високим вмістом азоту, застосування яких має агрохімічний вплив на підвищення врожайності. Азотні добрива, одержані у вигляді солей, рідкого аміаку, можуть зберігатися тривалий час без розкладання й легко транспортуються. Внесення їх у ґрунт дозволяє різко підняти врожайність сільськогосподарських, особливо технічних культур. Частка азотних добрив у загальному обсязі виробництва мінеральних туків становить 30 – 40 %.

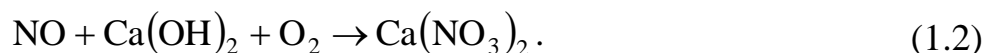
Майже всі азотні добрива є сполуками аміаку й нітратної кислоти. Шляхом нітрування різних органічних речовин (толуолу, фенолу, ксилолу, бензолу, целюлози й інших) отримують їх нітропохідні, які застосовуються як вибухові речовини у військовій і гірничодобувній техніці, у будівництві доріг, при синтезі барвників. Азот є складовою частиною органічних сполук – амінів, нітридів, нітратів, нітритів, ціанатів та інших, що застосовуються при синтезі різних речовин, у тому числі таких полімерів, як поліаміди, поліуретани, поліакрилонітрил і т.д. Нітратна кислота й азоту оксиди застосовуються як окисники в ракетній техніці, у виробництві сульфатної кислоти. Азоту (IV) оксид застосовується для стерилізації насіння, азоту (II) оксид – для наркозу хворих під час операцій. Солі, утворені амінами, широко використовуються як гербіциди. Карбамід не тільки добриво, але й білкова добавка в кормові раціони жуйних тварин.

На початку ХХ століття майже одночасно були розроблені три технічні методи синтезу сполук з молекулярного азоту: дуговий, ціанамідний і аміачний.

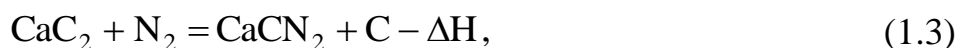
1. В основі дугового методу лежить ендотермічна реакція прямого окиснення азоту киснем повітря, що протікає за температури близько 3000 °С у полум'ї вольтової дуги за реакцією (1.1):



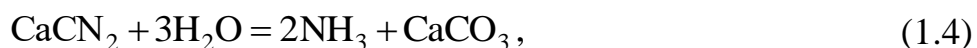
де $\Delta\text{H} = 180,6$ кДж, за наступним доокисненням азоту (II) оксиду і одержанням кальцію нітрату за схемою (1.2):



2. Ціанамідний метод заснований на здатності мілкоподрібненого кальцію карбіду реагувати за температури близько 1000 °С з молекулярним азотом з утворенням кальційціанаміда за реакцією (1.3):



де $\Delta\text{H} = 301,45$ кДж, з наступним перетворенням кальційціанаміда в аміак за реакцією (1.4):



З 1906 р. метод фіксації атмосферного азоту через кальцію ціанамід став швидко поширюватися в багатьох країнах, оскільки він виявився в 304 рази більш економічним ніж дуговий метод. Так, якщо витрата енергії на одержання 1 т зв'язаного азоту дуговим методом становив 70 тис. кВт · год., то на одержання такої ж кількості зв'язаного азоту ціанамідним методом витрачалося 15 тис. кВт · год. енергії.

3. Аміачний метод (прямий синтез аміаку). Одними з найбільш складних і важливих досліджень в області неорганічної хімії були роботи з вивчення процесу одержання аміаку з азоту й водню і його окиснення в азоту оксиди й нітратну кислоту. Величезне значення в розвитку хімії азоту мали роботи Д.І. Менделєєва, що ще в 1869 р. у своїх "Основах хімії" намітив нові напрямки в дослідженнях сполук азоту й шляхи розроблення технічно вигідного способу зв'язування атмосферного азоту. Перша промислова установка синтезу аміаку за методом Габера й Боша була введена в експлуатацію в 1913 р. Могутнім засобом прискорення хімічної реакції в цьому процесі став катализатор.

В основі методу лежить реакція взаємодії азоту й водню за реакцією (1.5):



де $\Delta H = 89,02$ кДж.

Порівняльна енергоємність цих методів фіксації азоту наведена в табл. (1.1).

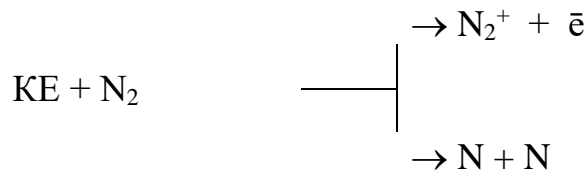
Енергетично найбільш вигідний аміачний метод фіксації, що й обумовило його широке промислове впровадження.

Таблиця 1.1 – Енергоємність методів фіксації азоту

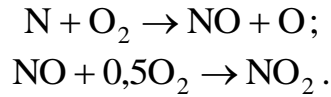
Метод	Витрати енергії на виробництво	
	1 т аміаку, кДж	1 кг зв'язаного азоту, кВт·год
Дуговий	$7 \cdot 10^4$	80
Ціанамідний	$1,2 \cdot 10^4$	28 – 30
Аміачний	$0,5 \cdot 10^4$	3,0

4. Хемоядерний спосіб одержання азоту оксидів.

Ідея фіксації атмосферного азоту продовжують цікавити хіміків усіх країн. Новим у цьому напрямку є зв'язування атмосферного азоту за допомогою ядерної енергії. Молекулярний азот під впливом кінетичної енергії (КЕ) уламків розподілу ядер урану розпадається на іони й атоми за схемою:



Потім утворені атоми азоту вступають в реакцію з киснем:



За даними американської фірми собівартість зв'язування атмосферного азоту хемоядерним способом, у середньому, на 20 % вище в порівнянні з методом прямого синтезу аміаку (34,25 проти 30,8 у.о. за тону). Крім цього недоліком методу є труднощі видалення з газу радіоактивних ізотопів ^{41}Ar , ^{14}C , ^{53}Fe і ін.

Останнім часом дуговий метод, що не одержав промислового застосування внаслідок низького виходу азоту (II) оксиду і досить високого споживання електроенергії, модифікується у вигляді плазмохімічного процесу, що здійснюється в низькотемпературній повітряній плазмі за схемою:



Процес протікає за температури $5 \cdot 10^3 - 10^4$ °C, тиску 2 МПа й часу контактування 0,0001 с, що забезпечує досить високу продуктивність плазмової установки. Комбінування установки з магнітогідродинамічним генератором дозволяє використовувати вторинні енергоресурси й забезпечити повернення енергії.

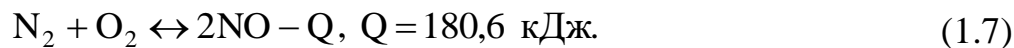
В 1909 р. Лінді й Брон розробили криогенний метод одержання азотоводневої суміші для синтезу аміаку з водяного й коксового газів. В азотній промисловості знаходять застосування також електрохімічні методи одержання водню шляхом розкладання води.

Таким чином, внаслідок розроблення й впровадження промислових і тваринних методів фіксації атмосферного азоту, біохімічний цикл азоту, що характеризується кругообігом його за схемою: рослини \rightarrow тварини \rightarrow надходження в ґрунт продуктів життєдіяльності й відмирання рослин і тварин \rightarrow біохімічні процеси розкладання \rightarrow захоплення рослинами засвоєваних форм азоту перетворюється в технобіогеохімічний цикл, у якому переважне значення має техносфера.

1.3 Високотемпературні методи фіксації атмосферного азоту

1.3.1 Електродуговий метод

Даний метод заснований на взаємодії азоту й кисню в розряді вольтової дуги. При цьому відбувається реакція:



Процес здійснюється за температури $t = 3000 \text{ }^\circ\text{C}$. Процес – гомогенний, газовий, оборотний, ендотермічний. До оборотних гомогенних реакцій застосовні принципи Ле-Шательє.

Основні принципи Ле-Шательє:

Система, що перебуває в рівновазі, за зміни фактора, що впливає на стан рівноваги, прагне усунути це порушення.

Стан рівноваги системи залежить від зовнішніх факторів: температури, тиску, співвідношення компонентів вихідної газової суміші. Розглянемо ці фактори.

1. Температура. Так як реакція ендотермічна, то підвищення температури зміщує рівновагу вправо, тобто у бік збільшення виходу продукту.

2. Тиск.



З ростом тиску зміщення рівноваги відбувається у бік зменшення кількості молей. Зміна тиску не впливає в реакції одержання азоту оксидів.

3. Співвідношення реагентів.

Для процесу одержання азоту оксидів використовують повітря, у якому вміст азоту $y_{\text{N}_2} \approx 78 \text{ } \%$. Він взятий в надлишку, що сприяє зміщенню рівноваги вправо. Константа рівноваги може бути виражена рівнянням, записаним через парціальні тиски:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}; \quad (1.9)$$

$$K_p = f(T). \quad (1.10)$$

У загальному виді залежність (1.10) може бути виражена рівнянням ізохори Вант-Гоффа:

$$\lg K_p = -\frac{a_1}{T} + a_2 \cdot \lg T + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2 + \dots + a_0. \quad (1.11)$$

Для реакції (1.8) рівняння ізохори за Нернстом має такий вигляд:

$$\lg K_c = -\frac{9452}{T} + 1,084. \quad (1.12)$$

Склад газу до й після електродугового процесу наведено в табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Склад газу до і після електродугового процесу

Компонент	Початковий склад, % об.	Рівноважний склад на виході, % об.
O ₂	20,8	20,8 – 0,5x
N ₂	79,2	79,2 – 0,5x
NO	–	x

Позначимо вміст утвореного азоту оксиду через x:

$$\begin{aligned} y'_{NO} &= x \text{ \% об.}; \\ p_k &= y_k \cdot P; \\ [y_k] &= \% \text{ об.}, \end{aligned}$$

де p_k – парціальний тиск компонента в суміші;

y_k – вміст компонента в суміші;

P – загальний тиск;

k – позначення компонента.

Використовуючи кількісне співвідношення компонентів, записуємо рівняння для K_p :

$$K_p = \frac{x^2}{(20,8 - 0,5x) \cdot (79,2 - 0,5x)}, \quad (1.13)$$

$$\lg K_p = 2 \lg x - \lg 1647. \quad (1.13')$$

З рівнянь (1.12) і (1.13') одержуємо:

$$-\frac{9452}{T} + 1,068 = 2 \lg x - \lg 1647; \quad (1.14)$$

$$\lg x = -\frac{4726}{T} + 2,152. \quad (1.14')$$

Розрахунок рівноважної концентрації азоту оксиду за 3000 К з рівняння (1.14') дає величину $x = 3,78$ % об.

Залежність вмісту NO у рівноважній суміші від температури за експериментальними даними наведено в табл. 1.3.

Таблиця 1.3 – Залежність вмісту NO у рівноважній суміші від температури

T, К	2000	2400	2700	3000	3273
y_{NO}, x % об.	0,59	1,50	2,31	3,57	4,60

Швидкість процесу дорівнює різниці швидкостей прямої та зворотної реакції:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = k_1 \cdot (20,8 - 0,5x) \cdot (79,2 - 0,5x) - k_2 \cdot x^2, \quad (2.15)$$

де k_1, k_2 – константи швидкості прямої і зворотної реакції.

Швидкість реакції сильно зростає з підвищенням температури. В табл. 1.4 наведено експериментальні дані Райзера Ю.П. залежності часу досягнення концентрації NO від температури.

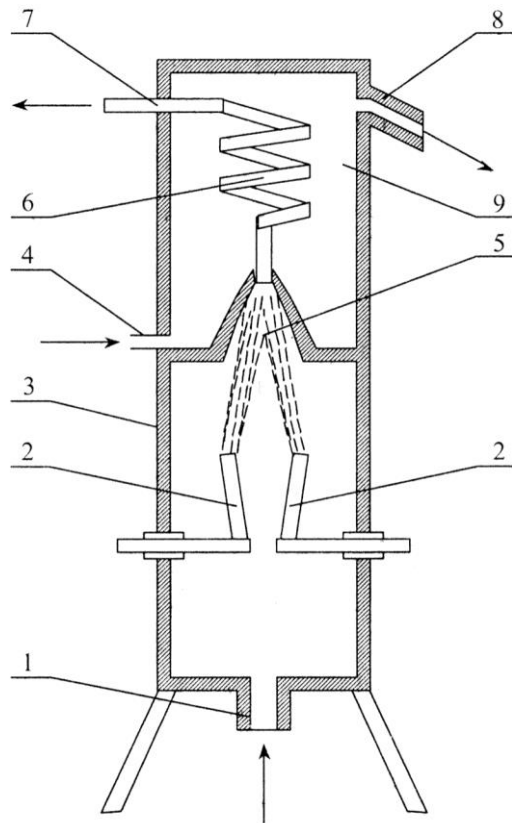
Таблиця 1.4 – Залежність часу досягнення рівноважної концентрації NO від температури

T, К	1700	2000	2300	3000	4000
τ , с	140	1,0	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$

Швидке охолодження називається загартуванням. При цьому швидкість охолодження повинна становити 106 – 108 К/с. Швидке загартування технічно важко здійсненне. Для здійснення електродугового процесу одним з найбільш досконалих апаратів вважалася вольтова піч Биркелянда й Ейде. Напруга в печі на електродах становила $V = 6000$ В. Електроди були поміщені в поле потужного електромагніту, при цьому вольтова дуга сплющувалася й утворювала диск, діаметром до 3 м. Через цю дугу проходило повітря й відбувався процес утворення азоту оксиду з концентрацією на виході $y'_{NO} \cong 2$ %.

А.І. Горбов і В.Ф. Миткевич удосконалили піч (рис. 1.1) і тим самим створили кращі умови для загартування.

Піч розділена на два відсіки. Верхній заповнений водою, у нижньому перебуває газова суміш. У перегородці, що поділяє піч, є лійка. Газова суміш, вийшовши з лійки, попадає в змішувач, де триває охолодження. В удосконаленій печі Горбова й Миткевича вихід склав $y'_{NO} \cong 2,5$ %.



1 – ввід повітря; 2 – електроди; 3 – піч; 4 – ввід води; 5 – електрична дуга; 6 – змійовик; 7 – вихід азоту оксиду; 8 – вивід води; 9 – водний простір.

Рис. 1.1 – Схема вольтової печі Горбова і Миткевича для окиснення азоту в електричній дузі

В 1932 році електродуговий метод був повністю витиснутий більш рентабельним методом прямого синтезу аміаку з азоту й водню.

1.3.2 Плазмовий метод

Плазмовий метод є розвитком електродугового методу на новій сучасній технічній основі. У плазмовому процесі для зв'язування атмосферного азоту з киснем використовується низькотемпературна плазма. Температура плазми відповідає інтервалу:

$$4000\text{ }^{\circ}\text{C} \leq t \leq 10000\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Молекули початкових речовин азоту й кисню здатні дисоціювати на атоми за реакціями:



З підвищенням температури процес дисоціації проявляється більшою мірою.

Константи рівноваги реакцій дисоціації виражаються рівняннями:

$$K_1 = \frac{P_N^2}{P_{N_2}}; \quad (1.18)$$

$$K_2 = \frac{P_O^2}{P_{O_2}}. \quad (1.19)$$

Значення констант рівноваги реакцій дисоціації молекул азоту й кисню в залежності від температури наведено в табл. 1.5.

Таблиця 1.5 – Залежність констант рівноваги від температури

T, K	1000	2500	4500
K ₁	$7,655 \cdot 10^{-44}$	$8,099 \cdot 10^{-14}$	$7,851 \cdot 10^{-5}$
K ₂	$3,492 \cdot 10^{-20}$	$2,410 \cdot 10^{-4}$	13,40

При плазмовому процесі, що проводиться в області високих температур, варто розглядати рівновагу реакцій:



З урахуванням процесу дисоціації молекул азоту й кисню зміна тиску для даного процесу буде впливати на зміщення рівноваги реакції (1.20), так як кількість молей вихідних реагентів більше кількості молей NO. З підвищенням тиску рівновага реакції (1.20) зміщується вправо.

Дисоціацію молекул азоту й кисню доцільно враховувати в процесі розрахунку рівноважної концентрації NO за температури $t \geq 2000$ K. На рис. 1.2 наведена залежність рівноважної концентрації NO (розрахункової) від температури й тиску.

На графіку криві рівноважного вмісту азоту оксиду мають максимуми. Тиск $P_2 > P_1$. Значення максимального вмісту азоту оксиду збільшується з ростом тиску: від ізобари P_1 до P_2 вміст азоту оксиду зростає. Значення оптимальних температур, що відповідають цим максимумам, збільшуються з підвищенням тиску.

Умови плазмового процесу, сприятливі для збільшення вмісту азоту оксиду такі:

1. Тиск $P = 0,8 - 1,0$ МПа;

2. Температура $T = 4000 - 4500 \text{ K}$;
3. Швидкість загартування $\frac{\partial T}{\partial \tau} = 10^8 \text{ K/c}$.

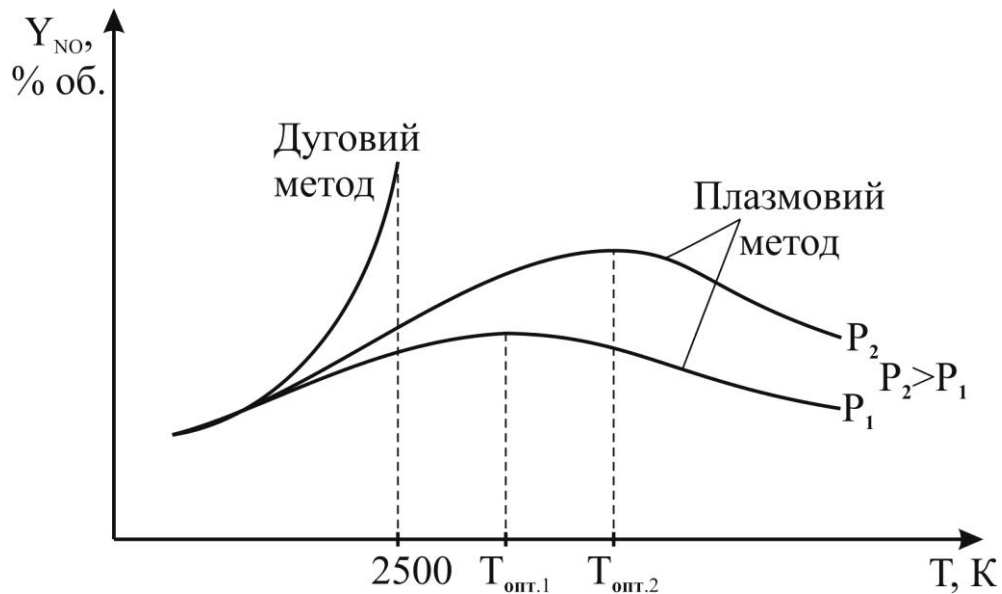


Рис. 1.2 – Залежність рівноважної концентрації NO (розрахункової) від температури й тиску

Значення частки залишкових концентрацій NO від рівноважних концентрацій залежить від швидкості загартування: зі зростанням швидкості загартування частка залишкової концентрації азоту оксиду зростає (табл. 1.6).

Таблиця 1.6 – Залежність залишкових концентрацій NO від швидкості загартування

$\frac{\partial T}{\partial \tau}$, К/с	10^6	10^7	10^8
y_{NO} , %	63	85	95

В процесі здійснення плазмового процесу загальний вихід азоту оксиду становить $y_{NO} = 6 - 7 \%$; витрата енергії – $6 - 8 \text{ кВт} \cdot \text{год./1 кг}$ зв'язаного азоту.

1.4 Властивості азоту

Назва азоту походить від грецького слова "азос", що значить безжиттєвий. Латинська назва азоту (nitrogenium) означає "породжуючий селітру". Чистий азот являє собою безбарвний газ, який набагато легший повітря, не має запаху та малорозчинний у воді.

У звичайних умовах азот – двохатомний газ. Атоми азоту тісно зв'язані один з одним ковалентно, за допомогою трьох пар загальних електронів. В процесі сильного охолодження під високим тиском азот перетворюється в рідину, температура кипіння рідини за атмосферного тиску – 77,2 К (– 195,8 °С). За температури 63 К (– 210 °С) твердне і утворює снігоподібну масу. Критична температура – 126 К (– 147 °С), критичний тиск – 3,35 МПа, молекулярна вага – 28, молекулярний об'єм – 22,4 л/моль. Маса 1 л азоту становить 1,25 г. У твердому стані азот існує у двох модифікаціях – кубічній та гексагональній. Атмосферний азот складається з двох ізотопів: ${}^{14}_7\text{N}$ (99,63 %) та ${}^{15}_7\text{N}$ (0,37 %). Останній ізотоп використовується для захоплення теплових нейтронів у атомних реакторах.

Загальна кількість азоту в земній корі становить 0,04 %. В атмосферному повітрі міститься 78,09 % об. вільного азоту або 75,6 % мас. Азот входить до складу всіх живих організмів, кам'яного вугілля, нафти, його виявлено в атмосфері Сонця і в газових хмарах комет.

За звичайної температури азот – хімічно інертний. У сполуках має різний ступінь окисненості, що змінюється від – 3 до + 5.

Енергія дисоціації молекули азоту дуже велика і досягає 945 кДж/моль., тому термічна дисоціація азоту помітна лише під час сильного його розігрівання. Наприклад, під час нагрівання до 3000 °С дисоціює лише близько 0,01 % азоту. За кімнатної температури він вступає в реакцію лише з літієм. Мала активність пояснюється великою міцністю його молекул, що зумовлює високу енергію активації реакцій, які відбуваються із участю азоту.

Найпростіша сполука азоту з воднем – аміак. Стійка сполука азоту з воднем – гідразин NH_2NH_2 . Відомі інші водневі сполуки азоту: азотисто-воднева кислота N_3H , діамід $\text{NH}=\text{NH}$, гідроксиламід NH_2OH та ін. Гідразин використовується як реактивне паливо.

Азот є складовою частиною великої кількості органічних сполук, куди він входить у вигляді різних груп. Відомі також сполуки азоту з сіркою, хлором, фосфором: сірки нітрид, сульфамід, хлорамін та ін.

В процесі нагрівання азот досить легко сполучається з деякими металами – магнієм, титаном, літієм, церієм, ураном, створюючи нітриди за реакцією (1.21).



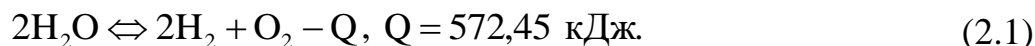
За дуже високої температури азот сполучається з киснем та утворює такі оксиди: азоту (I) оксид N_2O ; азоту (II) оксид NO ; азоту (IV) оксид NO_2 або N_2O_4 ; азоту (III) оксид N_2O_3 або нітритний ангідрид; азоту (V) оксид N_2O_5 або нітратний ангідрид, а за температури 500 ÷ 700 °С азот сполучається з воднем та утворює аміак. Основна кількість азоту, одержаного ректифікацією зрідженого повітря методом глибокого охолодження, іде на виробництво синтетичного аміаку. Крім того, у промисловості азот використовується як охолоджуюча речовина для досягнення низьких температур.

Контрольні запитання

1. Области використання азоту та його сполук.
2. Біологічна фіксація азоту.
3. Дуговий метод фіксації азоту.
4. Суть ціанамідного методу фіксації азоту.
5. Аміачний метод фіксації азоту.
6. Хемоядерний спосіб одержання азоту оксидів.
7. Електродуговий метод фіксації атмосферного азоту.
8. Плазмовий метод фіксації атмосферного азоту.
9. Властивості азоту.

2 ВИРОБНИЦТВО ВОДНЮ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ ВОДИ

Електролітичний процес одержання водню й кисню відбувається за реакцією:



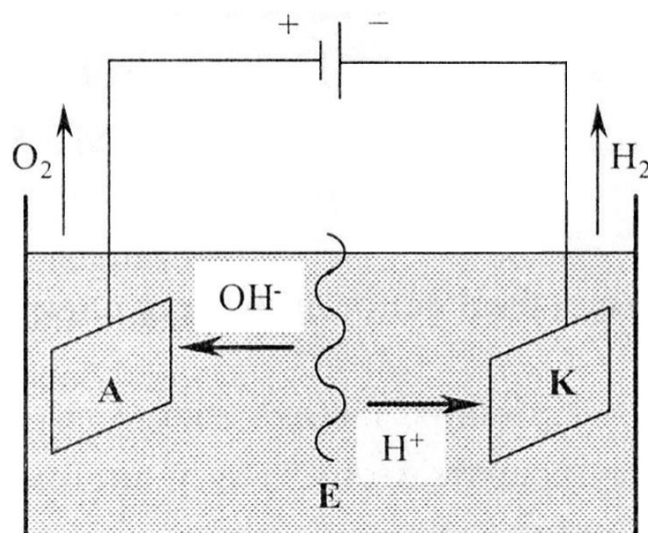
Реакція здійснюється електрохімічним способом.

Вода незначною мірою дисоціює на іони:



Під час пропускання через електроліт постійного електричного струму відбувається переміщення іонів до електродів. Передача електричного струму, що здійснюється за допомогою електронів, називається провідністю I роду. Цей вид провідності спостерігається в металах. Для провідності II роду струм протікає завдяки руху іонів. Внаслідок незначної дисоціації води її електропровідність за температури 290 К дорівнює $0,04 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

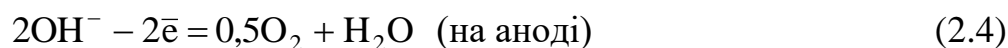
Схема переміщення іонів в електролітичній ванні наведена на рис. 2.1.



А – анод; К – катод; Е – електроліт.

Рис. 2.1 – Схема переміщення іонів в електролітичній ванні

На катоді відбувається відновлення води з виділенням водню, на аноді вода окиснюється з виділенням кисню:



Константа рівноваги реакції дисоціації води визначається рівнянням:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \quad (2.5)$$

За 290 К константа рівноваги дорівнює $0,56 \cdot 10^{-14}$, а за 300 К – $1,1 \cdot 10^{-14}$.
Добуток розчинності (ДР) води дорівнює:

$$K' = K \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad (2.6)$$

Концентрація іонів водню:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \frac{\Gamma \cdot \text{іон}}{\text{л}},$$

$$- \lg 10^{-7} = \text{pH} = 7.$$

За $\text{pH} = 7$ – нейтральне середовище;

$\text{pH} < 7$ – кисле середовище;

$\text{pH} > 7$ – лужне середовище.

Тому, що концентрація іонів гідроксиду та іонів водню мала, низька і електропровідність води. Через малу електропровідність води електроліз ведуть у присутності електролітів. Електроліти – речовини, що збільшують електропровідність.

До них відносяться:

1) луги;

2) кислоти;

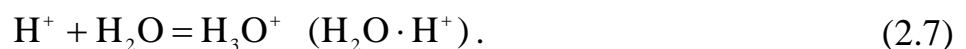
3) солі.

На практиці для електролізу води кращим вважається електроліт, що містить калію або натрію гідроксид. Оптимальний вміст КОН – 30 % мас.

Діафрагма плететься з азбестових волокон досить щільно. Вона повинна бути такою, щоб в рідині мала змогу пропускати іони, а в газовому середовищі – не пропускала молекули.

2.1 Електродні процеси

Іони водню споріднені з молекулами води, при цьому утворюється іон оксонію (гідрооксонію):

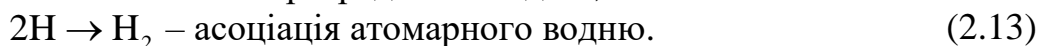


Це відбувається завдяки великому дипольному моменту води. Під дією постійного струму в розчині відбуваються такі процеси:





Катод – негативно заряджений електрод, до нього підходять іони, що мають позитивний заряд. Це такі іони як H^+ , K^+ , Na^+ , H_3O^+ . На катоді відбувається дегідратація іонів оксонію:



Формула Нернста для електродного рівноважного потенціалу катодної реакції має вигляд:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg C, \quad (2.14)$$

де E – потенціал розрядки іона;

E^0 – стандартний електродний потенціал;

C – концентрація іонів у розчині, г-іон/л;

n – заряд іона;

F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл;

T – температура, К

R – універсальна газова постійна, $R = 8,31$ Дж/(моль · К).

Формула Нернста визначає, як впливає концентрація на потенціал розрядження іона. Значення стандартних електродних потенціалів, наприклад, для водню – $E_{H_2}^0 = -0,415$ В; для калію $E_K^0 = -2,920$ В; для натрію $E_{Na}^0 = -2,71$ В.

Під час розрахунку значення концентрації одержуємо, що для твердого натрію вона буде рівною: $C = 3 \cdot 10^{29}$ г · іон/л. На катоді натрій розряджиться не буде, тому що його потенціал більш негативний, ніж у водню, на катоді розряджається тільки водень.

Анод – позитивно заряджений електрод, до нього підходять іони з негативним зарядом – гідроксид-іони OH^- . На аноді відбуваються реакції розряду іону гідроксиду:



За звичайних умов електролізу води і звичайного електроліту на катоді виділяється водень, а на аноді – кисень.

2.2 Теоретична напруга електролізу води

Робота електрохімічного розкладання води A визначається за формулою:

$$A = n \cdot F \cdot U_T, \quad (2.18)$$

де n – заряд іона;

F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл;

U_T – теоретична напруга електролізу.

Роботу A можна визначити як роботу мінімальну за формулою:

$$A_{\min} = R \cdot T \cdot \ln K_c, \quad (2.19)$$

де T – температура, К;

R – універсальна газова постійна, Дж/(моль · К);

K_c – константа рівноваги реакції електролізу води (рівняння 2.1).

Константа рівноваги електролізу води є функцією температури:

$$K_c = f(T). \quad (2.20)$$

Константа рівноваги може бути розрахована за рівнянням ізохори Вант-Гоффа:

$$\ln K_c = \frac{a_1}{T} + a_2 \cdot \ln T + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2 + \dots + \text{const}. \quad (2.21)$$

За будь-якої температури можна розрахувати константу рівноваги за рівнянням (2.21). Потім за рівнянням (2.19) можна визначити роботу електрохімічного розкладання $A = A_{\min}$ і після цього за рівнянням (2.18) знайти теоретичну напругу електролізу води U_T . Ця величина є функцією температури:

$$U_T = f(T). \quad (2.22)$$

За температури $t = 17$ °С теоретична напруга дорівнює $U_T = 1,25$ В; за $t = 80$ °С – $U_T = 2,18$ В. Це напруга однієї електрохімічної комірки.

Звідси випливає, що теоретична напруга електрохімічного розкладання води підвищується з ростом температури, тому вигідно вести процес за підвищених температур. Значно підвищувати температуру недоцільно, тому що

буде відбуватися посилення корозії. Тому температуру вибирають в інтервалі 70 – 80 °С. Дійсна напруга електрохімічного розкладання води за цих умов дорівнює $U_d = 2,2 - 2,3$ В.

У даній системі існують втрати напруги, тому дійсна напруга сильно відрізняється від теоретичної.

2.3 Баланс напруги електричного струму в електролітичній ванні

Баланс фактичної або дійсної напруги електролізу води має такий вигляд:

$$U_d = U_T + U_1 + U_2 + U_3 + U_4 + U_5. \quad (2.23)$$

Різниця між дійсною напругою U_d і теоретичною U_T визначається величиною U_i . Додатки U_i – зниження напруги, пов'язане з різними факторами.

1. Зниження напруги, що пов'язане з виділенням газів U_1 визначають за формулою:

$$U_1 = f(T, i), \quad (2.24)$$

де T – температура процесу;

i – щільність струму.

Щільність струму визначають за формулою:

$$i = \frac{I}{F}, \text{ А/м}^2, \quad (2.25)$$

де F – площа проекції електрода, м^2 ;

I – сила струму, А.

Чим нижча щільність струму, тим менше зниження напруги U_1 . Зменшення величини щільності струму знижує перенапругу. Це досягається використанням шорсткуватих електродів. Анод звично покривають захисною плівкою, нікелюють. Катод роблять зі сталі. Поверхні електродів роблять шорсткуватими, завдяки цьому фактична площа поверхні більша за площу проекції електродів:

$$F_{\text{факт}} > F. \quad (2.26)$$

2. Зниження напруги, пов'язане з опором електроліту U_2 .

Електроліт має певний опір R . За законом Ома:

$$U_2 = R \cdot I; \quad (2.27)$$

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S}, \quad (2.28)$$

де ρ – питомий опір;

L – довжина шляху проходження струму (відстань між електродами в окремій хімічній комірці);

S – площа перетину електроліту, через яку проходить струм.

Залежність величини питомого опору від концентрації електроліту наведено на рис. 2.2.

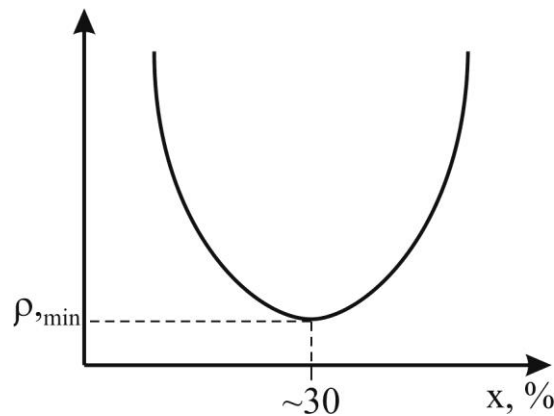


Рис 2.2 – Залежність питомого опору від концентрації електроліту

Для зменшення величини довжини шляху проходження струму L використовують діафрагми.

Для електроліту існує характеристика, що називається газонаповненням φ :

$$\varphi = \frac{V_{\text{газу}}}{V_{\text{газу}} + V_{\text{електроліту}}}. \quad (2.29)$$

Якщо частка газу в електроліті буде велика, то площа перетину для рідини буде меншою. З рівняння (2.28) випливає, чим більший знаменник S , тим менше U_2 , тому доцільно, щоб величина газонаповнення була мінімальною. Це забезпечується спеціальною конструкцією електродів.

3. Зниження напруги в діафрагмі U_3 .

Діафрагма повинна бути досить міцною й добре змочувана. Діафрагма повинна пропускати іони в електроліті й не пропускати молекули в газовому просторі.

Діафрагма виготовляється з азбестової нитки подвійним плетінням, для міцності це полотно армують нікелевим дротом. Таким способом виготовляються діафрагми для потужних електролізних ванн.

4. Зниження напруги в електродах U_4 .

Використовують сталеві електроди. Електрод покритий нікелем – анод; не покритий нікелем – катод. Величина U_4 залежить від властивостей матеріалу електрода і його поверхні. Дані про залежність перенапруги, що виникає в процесі електролізу, від властивостей електродних матеріалів наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Перенапруга електродів в 1н розчині КОН за кімнатної температури і однакової щільності електричного струму

Метал	Перенапруга, В		Метал	Перенапруга, В	
	анода (для O_2)	катода (для H_2)		анода (для O_2)	катода (для H_2)
Гладка платина	0,43	0,01	Кобальт	0,12	0,067
Губчата платина	0,23	0,005	Гладкий нікель	0,12	0,14
Залізо	0,23	0,08	Губчатий нікель	0,04	–

У промислових умовах для процесу електролізу води із застосуванням електролізу КОН аноди виготовляють із нікелю, а катоди із заліза. Згідно з даними табл. 2.1 загальна перенапруга на електродах становить $0,12 + 0,08 = 0,2$ В. Застосування нікелю, як анода, доцільно, і тому, що він у меншій мері, ніж інші метали піддається корозії під дією атомарного кисню.

5. U_5 – зниження напруги в провідниках, що підводять електричний струм до електродів.

Зниження напруги U_5 залежить від матеріалу провідника, що підводить струм. Краща або найбільша електропровідність у міді, іноді застосовується алюміній.

Найбільше зниження напруги й самий істотний вплив роблять додатки U_1 і U_2 .

2.4 Основні характеристики електролізу

2.4.1 Продуктивність електролізної ванни

Кількість речовини, що виділяється на електроді прямопропорційно електричному заряду q , що пройшов через електроліт:

$$G_T = E \cdot q, \quad (2.30)$$

де G_T – теоретична кількість речовини, що виділилася;

E – електрохімічний еквівалент.

q – електричний заряд.

Величину електричного заряду визначають за формулою:

$$q = I \cdot \tau, \quad (2.31)$$

де I – сила струму;

τ – час.

Електрохімічний еквівалент визначають за формулою:

$$E = \frac{M}{n \cdot F}, \quad (2.32)$$

де M – молекулярна маса;

n – валентність;

F – число Фарадея.

Тоді рівняння 2.30 можна записати:

$$G_T = E \cdot q = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \cdot \tau. \quad (2.33)$$

Дійсна кількість речовини, що виділяється менша ніж теоретична:

$$G_D < G_T. \quad (2.34)$$

Це пов'язано з тим, що енергія витрачається на побічні процеси й реакції. Вихід η в залежності від струму визначається за наступним співвідношенням:

$$\eta = \frac{G_D}{G_T}. \quad (2.35)$$

З рівнянь (2.33) і (2.35) визначаємо дійсну кількість речовини, що виділяється:

$$G_D = E \cdot I \cdot \tau \cdot \eta. \quad (2.36)$$

Так як електрохімічний еквівалент водню рівний $E_{H_2} = 418 \text{ см}^3 / (\text{А} \cdot \text{год})$, то дійсну продуктивність за воднем визначають за формулою:

$$V_{дН_2} = 4,18 \cdot 10^{-6} \cdot I \cdot \tau \cdot \eta, [V_{дН_2}] = \text{м}^3 \text{ Н}_2. \quad (2.37)$$

Електроліз води – це процес, за якого практично не відбувається побічних процесів і реакцій, які вимагають додаткової витрати електроенергії. Тому для електролізу води $\eta = 99 \%$.

2.4.2 Питома витрата енергії

Теоретичну витрату енергії визначають за формулою:

$$W_T = \frac{U_T \cdot I \cdot \tau}{V_T \cdot 1000}, \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^3 \text{ Н}_2, \quad (2.38)$$

де U_T – теоретична напруга електролізу води;

I – сила струму;

τ – час;

V_T – теоретична продуктивність за воднем.

Дійсну витрату енергії визначають за формулою:

$$W_d = \frac{U_d \cdot I \cdot \tau}{V_d \cdot 1000}, \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^3 \text{ Н}_2, \quad (2.39)$$

де U_d – дійсна напруга електролізу води;

V_d – дійсна продуктивність за воднем.

Ступінь використання енергії визначають за формулою:

$$\mu = \frac{W_T}{W_d} = \frac{U_T \cdot I \cdot V_d \cdot 1000}{V_T \cdot 1000 \cdot U_d \cdot I} = \frac{U_T}{U_d} \cdot \frac{V_d}{V_T} = \frac{U_T}{U_d} \cdot \eta, \quad (2.40)$$

Ступінь використання енергії для електролізу води за формулою (2.40):

$$\mu = \frac{1,23}{2,3} \cdot 0,99 = 0,55. \quad (2.41)$$

Втрати електроенергії становлять 45 %. Ця енергія витрачається у вигляді теплової енергії.

2.5 Конструкції електродів та електролізерів

2.5.1 Конструкції електродів

Роботу електродів різних конструкцій характеризує припустима щільність струму.

1. Простий плоский електрод (рис. 2.3).

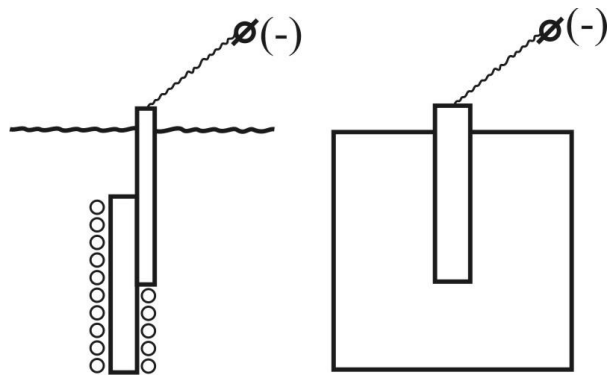


Рис. 2.3 – Схема простого електроду

Для простого електроду припустима щільність струму $i = 300 \frac{\text{A}}{\text{M}^2}$.

2. Подвійний плоский електрод (рис. 2.4).

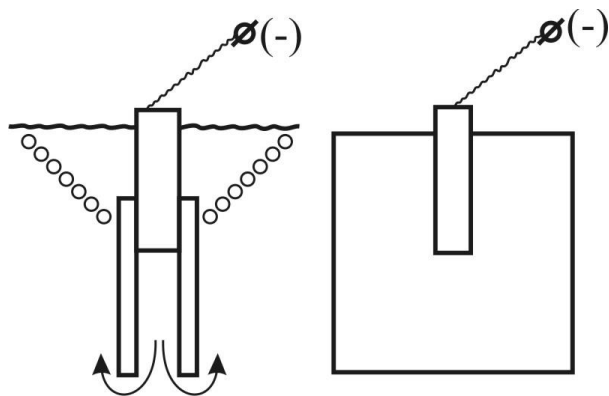


Рис. 2.4 – Схема подвійного плоского електроду

Між пластинами газу немає. Щільність розчину між пластинами більша, у результаті утворюються циркуляційні потоки. Це поліпшує виділення газу з розчину. Припустима щільність струму для подвійного плоского електроду

$$i = 400 \frac{\text{A}}{\text{M}^2}$$

3. Жалюзійний електрод (рис. 2.5).

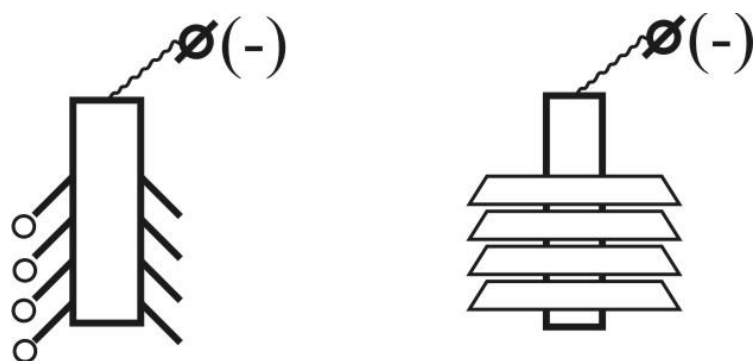


Рис. 2.5 – Схема жалюзійного електроду

Під час використання такої конструкції електроду зменшується газонаповнення електроліту. Це дозволяє допускати досить високу щільність струму $i = 1500 \frac{A}{m^2}$. У цьому випадку підвищується продуктивність електролізної ванни. Недолік – досить складна конструкція електроду.

4. Подвійний перфорований електрод (рис. 2.6).

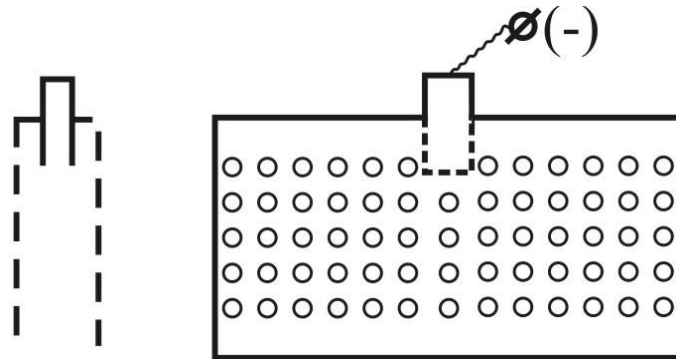


Рис. 2.6 – Схема подвійного перфорованого електроду

Перфорація створює більшу поверхню й умови для кращої циркуляції електроліту й для внесення газу. При цьому більша припустима щільність струму $i = 2500 \frac{A}{m^2}$. Ці електроди застосовуються в азотній промисловості.

2.5.2 Конструкції електролізних ванн

Електролізні ванни підрозділяються на ящикові і фільтрпресові.

1. Ящикові (рис. 2.7). Для цих електролізних ванн характерні монополярні електроди і паралельне з'єднання за струмом.

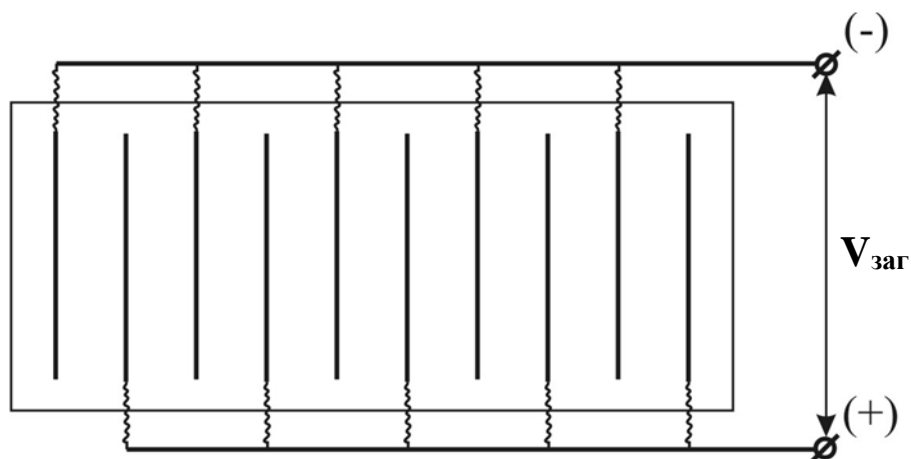


Рис. 2.7 – Схема ящикової електролізної ванни

Паралельне з'єднання призводить до того, що загальна сила струму дорівнює сумі значень сили струму в кожній комірці:

$$I_{\text{заг}} = \sum I_{\text{ком}}. \quad (2.42)$$

Загальне значення напруги дорівнює дійсній напрузі електролізу води:

$$U_{\text{заг}} = U_{\text{д}} = 2,3 \text{ В}. \quad (2.43)$$

Ці ванни малопродуктивні й застосовуються в невеликих виробництвах. Електричний струм, що подається, характеризується низькою напругою та великою силою.

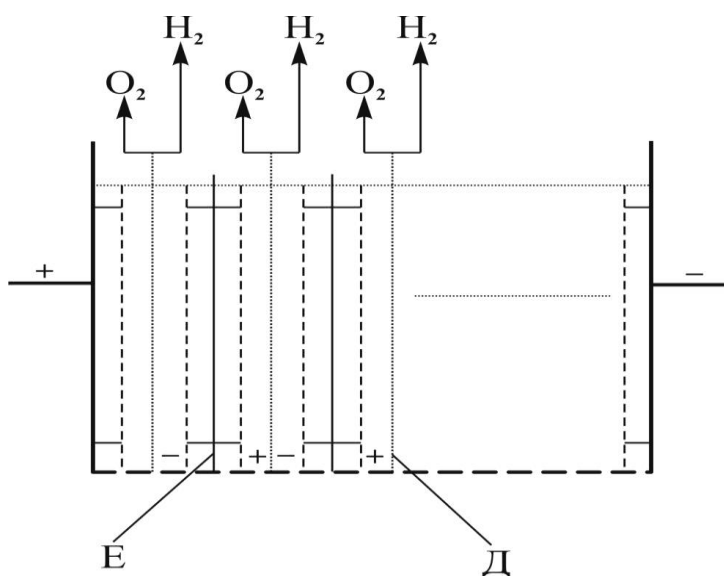
2. Фільтрпресові (рис. 2.8). Вони поділяються на електролізні ванни з бімолекулярними електродами та електролізні ванни з послідовним з'єднанням за електричним струмом. Тому сила струму є величиною сталою ($I = \text{const}$) і визначається за формулою:

$$I = I_{\text{заг}} = I_{\text{ком}} = i \cdot F, \quad (2.44)$$

де F – площа ванни.

У промислових ванн площа $F = 3 \text{ м}^2$; $i = 2500 \text{ А/м}^2$ і загальна сила струму дорівнює:

$$I_{\text{заг}} = 2500 \cdot 3 = 7500 \text{ А}.$$



Е – електрод; Д – діафрагма.

Рис. 2.8 – Схема ванни фільтрпресового типу з біполярними електродами

Загальне значення напруги визначають за формулою:

$$U_{\text{заг}} = U_{\text{д}} \cdot N, \quad (2.45)$$

де N – число комірок.

У промисловій електролітичній ванні звичайно $N = 160$ шт. Звідси випливає $U_{\text{заг}} = 2,3 \cdot 160 = 368$ В.

Фільтрпресові ванни збираються з обичайок, які кріпляться одна до одної анкерними болтами. Обичайки мають коробчасту прямокутну форму, тому конструкція в цілому схожа на фільтрпрес.

Фільтрпресові ванни більш продуктивні й застосовуються частіше, ніж ящиківі. Наприклад, в азотній промисловості.

Конструкція фільтрпресової ванни типу ФВ–500 з біполярними електродами наведена на рис. 2.9

Електролізер складається з 160 комірок шириною 2,25 м і висотою 1,6 м. Довжина й ширина ванни вздовж огороження становлять відповідно 13,4 і 3,38 м, загальна висота близько 6 м. Діафрагмою служить азбестова тканина, армована нікелевим дротом, що затиснута в металеву рамку. Кожний електрод складається із середнього основного й двох виносних електродів, які скріплені між собою. Суцільний основний електрод, що служить розділювальною стінкою комірки, виконують зі сталевих листів товщиною 3 мм, виносні електроди виготовляються з перфорованих сталевих листів товщиною 2 мм. Між рамою з діафрагмою й електродами прокладають шар ізолюючого ущільнювача. Всі комірки тісно притиснуті одна до одної та скріплені за допомогою чотирьох стяжних болтів, які проходять через кінцеві сталеві плити.

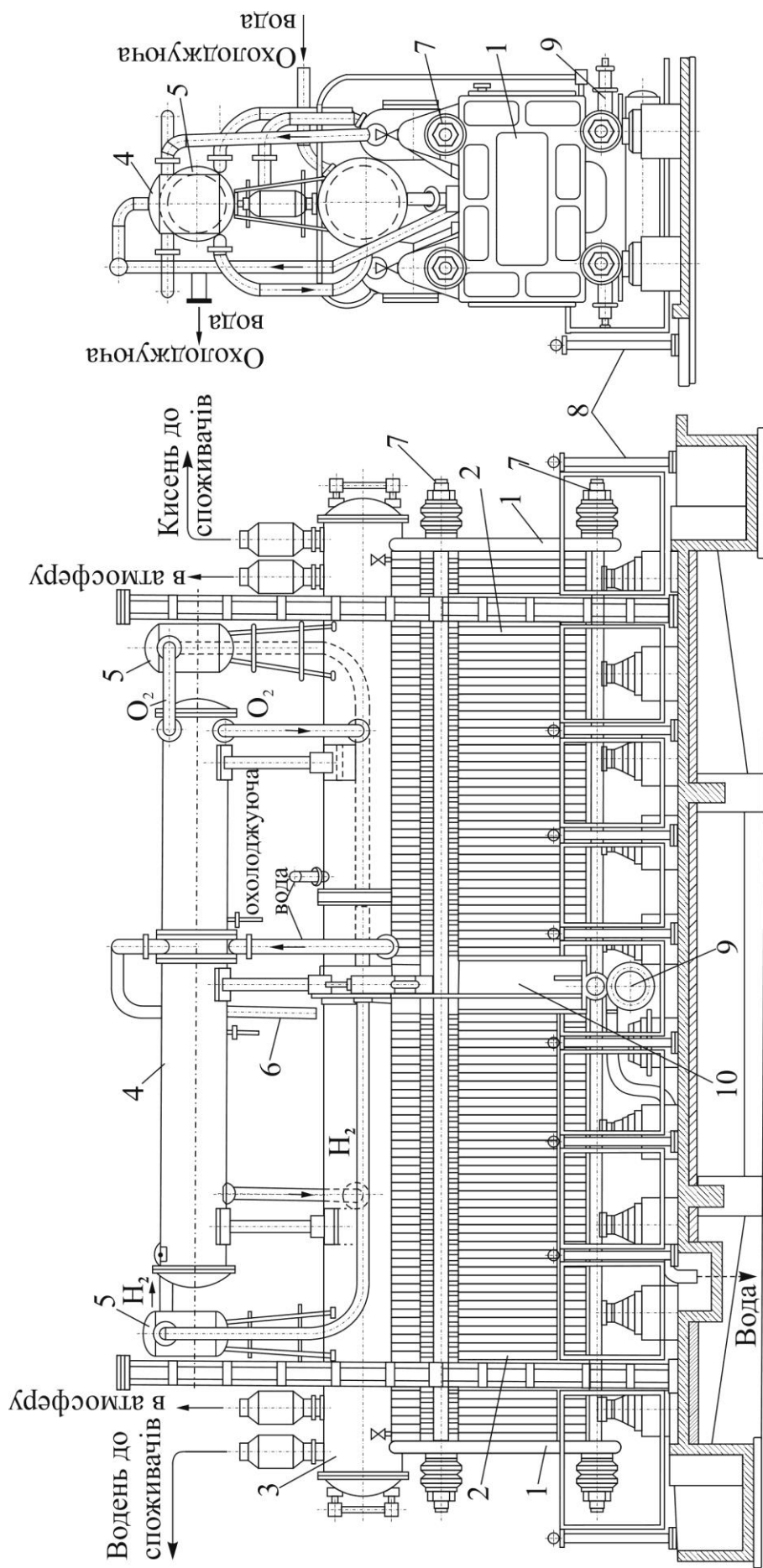
У верхній частині кожної комірки знаходяться два отвори для відводу водню й кисню, які утворюються в електролізері.

Для видалення бризок електроліту й охолодження газів поверх електролітичних комірок розміщені уловлювач, конденсатор і газозбірник. Конденсатор і газозбірник розділені глухою перегородкою на дві частини, одна з них призначена для охолодження й промивання водню, а друга для кисню. У кожній із двох частин газозбірника знаходиться трубчастий холодильник. З газозбірників газу відводяться через триходовий кран у колектор або в атмосферу. Як правило, всі електролізери поєднані загальними газопроводами якими газ направляється в газгольдери.

У середній частині ванни знаходиться холодильник для охолодження електроліту. Поверхня теплообміну становить приблизно 70 м². Під середньою камерою розміщений фільтр для виведення з електроліту механічних домішок, головним чином азбестових волокон

Режим і показники процесу електролізу води в ваннах фільтрпресового типу наведено в табл. 2.2.

Собівартість електролітичного водню залежить в основному від вартості спожитої електроенергії.



1 – стягуючі плити; 2 – корпус, що складається з комірок (сам електролізер); 3 – газозбірники; 4 – бризкоуловлювачі; 5 – холодилиньки-конденсатори газів; 6 – лінія підведення охолоджуючої води в середню камеру; 7 – стяжні болти; 8 – огорожа; 9 – фільтр для електроліту; 10 – середня камера.

Рис. 2.9 – Схема електролізера ФВ-500

Таблиця 2.2 – Режим і показники процесу електролізу води в ваннах фільтрпресового типу

Показник	Величина
Електроліт	30 % водяний розчин КОН
Температура, К	340 – 350
Напруга, В:	
на комірці	2,3
на електролізері	368
Щільність струму, А/м ²	2500
Навантаження, А	8000
Потужність електролізера, кВт	2750
Витрати електроенергії на 1 м ³ водню, кВт·год	5,5
Витрати на 1000 м ³ водню:	
лугу, кг	2,5
дистильованої води, л	200
Концентрація (чистота) газів, %	
водню	99,8
кисню	98,5

Водень, який одержали електролізом води приблизно у два рази дорожче водню, що одержували конверсією природного газу. Тому тепер частка водню, який одержують електролізом води поки незначна.

У майбутньому, в міру розвитку атомної енергетики й термоядерного синтезу електрохімічний спосіб одержання водню буде використовуватися більш широко.

Кисень, який одержують електролізом води також застосовують у хімічній промисловості, зокрема (після очищення від туману лугу) для контактного окиснення аміаку у виробництві нітратної кислоти.

Контрольні запитання

1. Електродні процеси під час одержання водню електролізом води.
2. Які електроліти використовують для електролізу води?
3. Чому дорівнює робота електрохімічного розкладання води?
4. Визначення дійсної напруги електролізу води.
5. Теоретична і дійсна продуктивності електролізної ванни.
6. Що таке вихід за струмом?
7. Теоретична і дійсна витрата енергії в процесі електролізу.
8. Як визначають ступінь використання енергії?
9. Конструкції електродів.
10. Ящикові та фільтрпресові електролізні ванни.

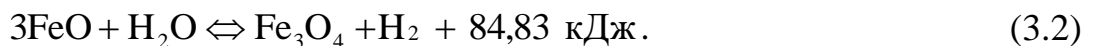
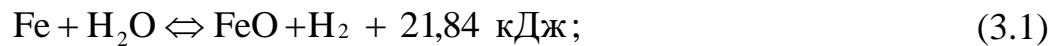
3 ХІМІЧНІ СПОСОБИ ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ І АЗОТОВОДНЕВОЇ СУМІШІ

Технологічний газ, придатний для синтезу аміаку, метанолу або для будь-яких потреб промисловості, можна одержувати практично з будь-якої вуглеводневої сировини: природного газу, попутних газів нафтовидобутку, газів від перероблення нафти, з нафти і її похідних – бензинів, мазуту, гудрону, також з кам'яного й бурого вугілля, сланців, торфу, а також з води.

Але не кожний хімічний процес, що відбувається з утворенням водню, може бути покладений в основу промислового його одержання. Економічність промислового методу визначається застосуванням доступної та дешевої сировини, можливістю її перероблення з високим виходом продукту необхідної якості й без утворення відходів.

До хімічних способів одержання водню, які знайшли застосування в промисловості належать: залізопаровий спосіб, конверсія вуглецю (II) оксиду з водяною парою та конверсія вуглеводнів за допомогою різних окиснювачів (O_2 ; H_2O ; CO_2).

Найстаріший залізопаровий спосіб одержання водню заснований на взаємодії свіжоприготовленого заліза з водяною парою за температури 1080 К за реакціями:



При цьому в газову фазу з водяною парою, що прореагувала, виділяється водень, а сама контактна маса окиснюється до Fe_2O_3 . Після того як відновлене залізо закінчується, період одержання водню замінюється періодом відновлення контактної маси за допомогою генераторного водяного газу, що одержують газифікацією твердого палива.

Внаслідок періодичності процесу залізопаровий спосіб відрізняється значними витратними коефіцієнтами, невеликою продуктивністю водневих генераторів, низькою якістю водню, який виробляється, і тому сьогодні він не застосовується.

У зв'язку з розвитком виробництва аміаку на базі фіксації атмосферного азоту розроблені високопродуктивні способи одержання водню. Для промислового способу виробництва водню як сировину застосовують воду у вигляді пари та тверде, рідке й газоподібне паливо.

До хімічних способів одержання водню, що знайшли застосування в промисловості, відносяться: паровий спосіб конверсії вуглецю (II) оксиду, що міститься в газах окисного перероблення вуглеводнів, у генераторних газах та ін. й спосіб конверсії метану та інших вуглеводнів за допомогою газоподібних окиснювачів.

З хімічних методів виробництва водню найбільше поширення аж до середини 50-х років мав метод конверсії вуглецю (II) оксиду водяною парою. Вихідною сировиною служили генераторні (водяний, повітряний, змішаний) гази. Сутність процесу зводиться до протікання гетерогенно-каталітичної реакції:



Процес проводиться за підвищених температур у присутності каталізатора і називається конверсією вуглецю (II) оксиду водяною парою.

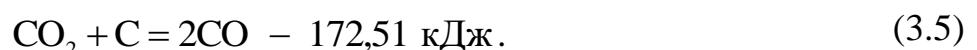
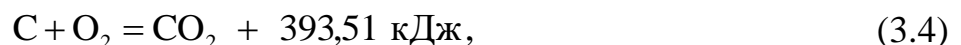
Починаючи із середини 50-х років, завдяки розвитку видобутку природного газу, всі заводи почали переводити на виробництво водню або азотоводневої суміші за методом конверсії метану з допомогою газоподібних окиснювачів (H_2O , CO_2 , O_2). У даний час водень одержують переважно цим способом. Сутність процесу полягає в неповному каталітичному окиснюванні метану спочатку в вуглецю (II) оксид і водень (перша високотемпературна стадія) та каталітичної конверсії вуглецю (II) оксиду у водень (друга низькотемпературна стадія).

3.1 Газифікація твердого палива з одержанням технологічних газів

У перший період розвитку виробництва аміаку найпоширенішим став конверсійний спосіб одержання водню з генераторних газів. Генераторні гази одержують газифікацією твердого палива (коксу, антрациту, вугілля, торфу).

В процесі газифікації палива залежно від типу застосовуваного окиснювача одержують повітряний, водяний, пароповітряний, парокисневий генераторні гази.

Під час утворення повітряного генераторного газу в розжареному шарі палива протікають такі реакції:



Останньою реакцією визначається рівноважний склад повітряного генераторного газу. В табл. 3.1 приведено значення констант рівноваги і розрахунковий рівноважний склад повітряного газу в залежності від температури і вмісту кисню в дутті.

З підвищенням температури рівноважний вміст CO у повітряному газі зростає. Тому в промислових умовах цей процес проводять за температури не нижче 1200 К.

Теоретично повітряний чи кисневоповітряний генераторний газ повинен складатися з CO, CO₂ та N₂. Але через присутність в паливі вологи, летких та

сірковмісних сполук в кінцевому генераторному газі містяться водень, метан та сірководень.

Таблиця 3.1 – Рівноважний склад повітряного газу, % об., залежно від температури і вмісту кисню в дутті

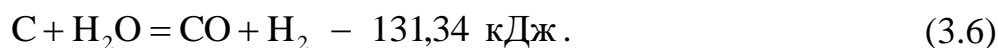
Т, К	$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$	Вміст кисню в дутті, молярні частки							
		0,21			0,5			1,0	
		CO ₂	CO	N ₂	CO ₂	CO	N ₂	CO ₂	CO
600	$1,868 \cdot 10^{-6}$	20,9	0,1	79,0	49,5	0,7	49,8	99,86	0,14
700	$2,669 \cdot 10^{-4}$	20,6	0,7	78,7	49,1	1,2	49,7	98,38	1,62
800	$1,098 \cdot 10^{-2}$	17,5	5,8	76,7	43,0	9,3	47,7	90,05	9,95
900	0,1926	11,8	15,1	73,1	31,6	24,6	43,8	64,68	35,32
1000	1,900	2,8	30,2	67,0	14,7	47,1	38,2	27,59	72,41
1100	12,20	0,5	33,4	66,1	3,2	62,4	34,4	7,07	92,93
1200	57,09	0,2	34,3	65,5	0,7	65,7	33,6	1,69	98,31
1300	$2,088 \cdot 10^2$	0,2	34,6	65,2	0,4	66,2	33,4	0,48	99,52

В процесі газифікації кам'яновугільного коксу одержують газ, склад якого наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Склад повітряного газу, одержаного в процесі газифікації кам'яновугільного коксу

Компонент	CO	N ₂	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ S
Вміст, % об.	33,5	64,3	0,6	1,0	0,3	0,3

Водяний генераторний газ утворюється під час взаємодії розжареного шару палива з водяною парою за реакцією:



Оскільки ця реакція ендотермічна, температура шару палива в генераторі буде знижуватися. Для поповнення втрат теплоти необхідно припинити подачу водяної пари й подавати в генератор повітряне дуття. При цьому паливо згоряє до CO₂ з виділенням теплоти й шар палива розігрівається. Отже, процес одержання водяного газу – періодичний і складається із двох фаз:

1. подача водяної пари в розжарений шар палива (фаза газування);
2. подача повітря (фаза гарячого дуття).

В процесі розрахунку рівноважного складу водяного газу необхідно враховувати, що поряд з основною реакцією відбувається взаємодія вуглецю

(II) оксиду з водяною парою й воднем. У результаті цих реакцій у кінцевому газі можуть міститися вуглецю (IV) оксид і метан.

Дійсний склад водяного газу залежить від температури, часу стикання реагентів (швидкості дуття) і властивостей палива, що використовується. Як приклад в табл. 3.3 наведений практичний склад водяного газу, одержуваного в процесі газифікації коксу.

Таблиця 3.3 – Склад водяного газу, одержаного в процесі газифікації коксу

Компонент	CO	N ₂	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ S
Вміст, % об.	38,0	5,0	6,2	50,0	0,5	0,3

Головний недолік процесу – періодичність роботи генератора. У вітчизняній промисловості використовують газогенератори, які були розроблені Державним інститутом азотної промисловості (м. Москва). В них можна газифікувати низькосортне кам'яне вугілля і одержувати генераторний газ для технологічних цілей. Процес газифікації в такому генераторі здійснюється безперервно в киплячому шарі дрібнозернистого або пилоподібного палива. Як окиснювач застосовують парокисневе або пароповітряно-кисневе дуття. Внаслідок подавання вторинного дуття у верхню розширену частину генератора дрібні часточки вугілля, що виносяться газовим потоком, піддаються газифікації, відбувається також крекінг, конверсія метану та інших вуглеводнів, які виділяються з кам'яного вугілля. Тому об'ємний вміст метану в генераторному газі, зазвичай, не перевищує 0,5 % об.

В табл. 3.4 наведено показники закордонних сучасних промислових процесів парокисневої газифікації вугілля.

Одним з перспективних методів газифікації твердого палива є підземна газифікація кам'яного вугілля, яку в свій час запропонували Рамзай – Менделєєв. Цей метод дозволяє використовувати вугільні родовища не тільки для одержання газових сумішей, а і для одержання теплоти та електроенергії. Він має також великі переваги і з екологічної точки зору. Але підземна газифікація вугілля знаходиться у великій залежності від геологічних і гідрогеологічних особливостей залягання кам'яного вугілля. Тому дуже важко, а інколи і неможливо, технічні показники, що досягнуті на одному родовищі, запроектувати і одержати на другому. Навіть на одному родовищі постійно змінюються умови газифікації. Тому під час повітряної, кисневої та парової газифікації одержати стійкий процес із постійним складом газової суміші дуже складно. Необхідно розроблення такої наукової концепції підземної газифікації, яка б дозволяла одержувати стійкі результати за рахунок впливання на процес якихось факторів або включення в процес декількох родовищ кам'яного вугілля, які б усереднювали склад кінцевого газу, що направляється споживачеві, наприклад тепловій електростанції для вироблення теплоти і електроенергії або хімічному комбінату для синтезу аміаку і метанолу.

Таблиця 3.4 – Показники основних сучасних закордонних промислових процесів газифікації вугілля

Показник	Процес, фірма, країна		
	Лургі (Німеччина)	Вінклер, Бамаг (Німеччина)	Копперс-Тотцек, Крупп-Копперс (Німеччина)
1. Продуктивність газогенератора: за сухим неочищеним газом, м ³ /год за вугіллям, т/год	35000 – 80000 17 – 40	17000 – 100000 10 – 50	20000 – 50000 10 – 25
2. Вологість вугілля під час подання в газогенератор, %	8	5 – 8	1 – 7
3. Тиск в генераторі, МПа	2 – 3,5	0,1 – 0,15	0,1 – 0,15
4. Температура в шарі палива, °С	700 – 850	850 – 1000	1300 – 1500
5. Газифікуючі агенти	пароповітряна суміш	пароповітряна або парокиснева суміш, збагачене киснем повітря	парокиснева суміш або збагачене киснем повітря
6. Співвідношення O ₂ : H ₂ O	1 : 5 – 1 : 9	1 : 1 – 1 : 2,5	1 : 0,02 – 1 : 0,05
7. Витратні коефіцієнти на 1000 м ³ сухого газу:			
сухого вугілля, кг	650 – 800	610 – 750	560 – 750
кисню (98 %), м ³	160 – 250	250 – 350	350 – 450
електроенергії, кВт · год	5 – 10	40 – 50	40 – 55
води:			
технічної, м ³	1,5 – 1,8	1,5 – 2,1	1,5 – 2,5
охолоджувальної, м ³	110	120	130
водяної пари, кг	500 – 600	250 – 350	до 50

Якщо розглянути основний перелік стадій підземної газифікації кам'яного вугілля, то він зведеться до такого:

1. Буріння похило-горизонтальних свердловин для підведення дуття і відведення пального газу в мережу.

2. Створення у вугільному пласті між цими свердловинами реакційних каналів шляхом пропалювання вугільного пласта.

3. Газифікація вугільного пласта нагнітанням дуття у входні канали і відведення одержаного газу з відвідних каналів. При цьому зола вугілля, яка може вміщувати природні радіоактивні нукліди, залишається під землею.

4. Кінцеве очищення газу.

Отже, розроблення різноманітних процесів газифікації твердого палива створює умови для широкого його використання в народному господарстві.

3.2 Конверсія природного газу. Конверсія метану

Слово "конверсія" походить від латинського "conversio", що позначає перетворення, зміну.

Конверсія – процес перероблення газів для зміни складу вихідної газової суміші.

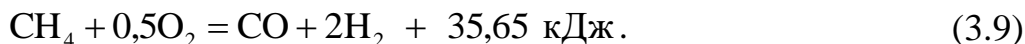
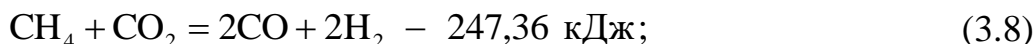
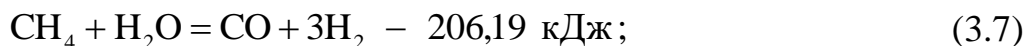
Природний газ, що надходить на конверсію, складається з вуглеводнів насиченого ряду. Загальна формула таких вуглеводнів – C_nH_{2n+2} . Для $n = 1 \div 5$ вуглеводні знаходяться в газоподібному стані за нормальних умов; для $n \geq 6$ – рідкі й тверді вуглеводні.

Звичайний склад природного газу наведено в табл. 3.5.

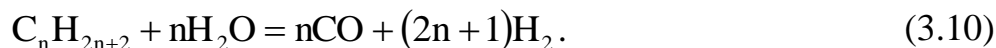
Таблиця 3.5 – Склад природного газу

Компонент	Хімічна формула	Вміст, % об.
Метан	CH_4	93 – 98
Етан	C_2H_6	0,25 – 3,2
Пропан	C_3H_8	0,15 – 1,15
Бутан	C_4H_{10}	0,1 – 0,8
Пентан	C_5H_{12}	0,09 – 0,1
Гексан	C_6H_{14}	0,02 – 0,09

Водень і вуглецю (II) оксид одержують із вуглеводних газів шляхом їх неповного окиснювання водяною парою, киснем, вуглецю (IV) оксидом. Неповне окиснення метану протікає за такими реакціями:



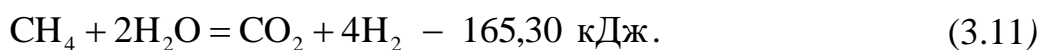
Реакції окиснювання гомологів метану протікають аналогічно і для процесу конверсії з водяною парою можуть бути виражені рівнянням:



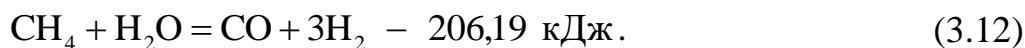
Вибір окиснювачів і їхнього можливого поєднання визначається як цільовим призначенням процесу конверсії, так і техніко-економічними міркуваннями.

3.2.1 Конверсія метану водяною парою

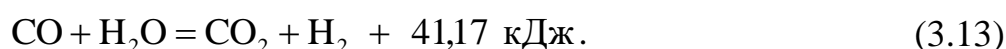
Для досягнення максимальних виходів водню в процесі конверсії метану водяною парою набуває значення повна конверсія метану з безпосереднім одержанням водню і вуглецю (IV) оксиду за реакцією:



Однак такий процес термодинамічно не вигідний, тому що за знижених температур конверсії в продуктах реакції залишиться значна кількість метану, а за підвищених температур газ буде містити велику кількість вуглецю (II) оксиду. Тому на практиці процес проводять у дві окремі стадії. Спочатку за високих температур конвертують метан до водню і вуглецю (II) оксиду за реакцією:



Потім одержаний вуглецю (II) оксид за більш низьких температур перетворюють у вуглецю (IV) оксид й водень за реакцією:



Застосування надлишку водяної пари в порівнянні з стехіометрією дозволяє не тільки збільшити ступінь конверсії метану, але й запобігти виділенню елементарного вуглецю, що утворюється на катализаторі. У цьому випадку він конвертується водяною парою або вуглецю (IV) оксидом в вуглецю (II) оксид й водень.

Реакція (3.12) гомогенна, оборотна, ендотермічна, йде у присутності катализатора; до такої реакції можна застосовувати принципи Ле-Шательє. Фактори, що впливають на стан рівноваги процесу конверсії з водяною парою: температура, тиск, співвідношення реагентів.

1. Температура. Так як реакція ендотермічна, то з підвищенням температури рівновага зміщується вправо й збільшується вихід водню.

2. Тиск. Об'єм продуктів реакції конверсії більше об'єму реагентів. Процес конверсії реакції (3.12) проходить зі збільшенням об'єму системи. Внаслідок підвищення тиску рівновага зміщується вбік зменшення об'єму системи, тобто вліво. Це негативно впливає на вихід H_2 , його вихід зменшується.

3. Співвідношення реагентів ($\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_4]} = n$). Збільшення n призводить до збільшення виходу H_2 . Це означає, що за надлишку водяної пари рівновага зміщується вправо.

Приведемо методику розрахунку рівноважного складу газу в процесі конверсії метану водяною парою за реакціями (3.12) і (3.13). Прийемо для розрахунку вихідну парогазову суміш, що складається з 1 моля CH_4 і n молів H_2O та позначимо:

x – кількість моль метану;

y – кількість моль вуглецю (II) оксиду.

Кількість молей і парціальний тиск кожного з компонентів під час рівноваги наведено в табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Рівноважні склад й парціальні тиски компонентів парогазової суміші (вихідні дані)

Компонент	Склад суміші, моль	Парціальний тиск компонента в рівноважній суміші, МПа
CH ₄	1 - x	$\frac{1-x}{1+n+2x} \cdot P$
CO	x - y	$\frac{x-y}{1+n+2x} \cdot P$
CO ₂	y	$\frac{y}{1+n+2x} \cdot P$
H ₂	3x + y	$\frac{3x+y}{1+n+2x} \cdot P$
H ₂ O	n - x - y	$\frac{n-x-y}{1+n+2x} \cdot P$
Усього	1 + n + 2x	P

Підставивши значення парціального тиску компонентів у рівноважній газовій суміші в рівняння констант рівноваги реакцій (3.12) і (3.13), одержимо:

$$K_P^{3.12} = \frac{(x-y) \cdot (3x+y)^3 \cdot P^2}{(1-x) \cdot (n-x-y) \cdot (1+n+2x)^2}; \quad (3.14)$$

$$K_P^{3.13} = \frac{y \cdot (3x+y)}{(x-y) \cdot (n-x-y)}. \quad (3.15)$$

Числові значення вищевказаних констант рівноваги можна обчислити для даної температури за рівняннями ізохори Вант-Гоффа:

$$\lg K_P^{3.12} = \frac{9840}{T} + 8,343 \cdot \lg T - 2,059 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,178 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 11,96; \quad (3.16)$$

$$\lg K_P^{3.13} = \frac{2217,5}{T} + 0,297 \cdot \lg T + 0,3525 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,0508 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 3,26. \quad (3.17)$$

Для розрахунків рівноважного складу необхідно розв'язати систему двох рівнянь із двома невідомими x й y для заданих величин T, K, n у вихідному газі за тиску P. Нехай T = 1000 K, атмосферний тиск (P = 98066,5 Па), n = 2,

$x = 0,9498$, $y = 0,2484$. За знайденими значеннями x й y визначаємо число молей кожного з компонентів та рівноважний склад газу (табл. 3.7).

Таблиця 3.7 – Склад і парціальний тиск парогазової суміші (результат)

Компонент	Склад суміші, моль	Вміст у газі, % об.
CH ₄	$1 - x = 0,0502$	1,02
CO	$x - y = 0,7014$	14,32
CO ₂	$y = 0,2484$	5,07
H ₂	$3x + y = 3,0978$	63,23
H ₂ O	$2 - x - y = 0,8018$	16,36
Всього	$3 + 2x = 4,8996$	100

Користуючись зазначеним методом, можна розрахувати рівноважний склад газу, одержуваного в різних умовах проведення процесу конверсії метану. Залежність рівноважного складу конвертованого газу від температури в процесі конверсії метану водяною парою (за $P = 0,1$ МПа; $n = 2$) наведено в табл. 3.8.

Таблиця 3.8 – Залежність рівноважного складу конвертованого газу від температури в процесі конверсії метану водяною парою

T, K	Ступінь перетворення, %		Об'ємний склад рівноважної парогазової суміші, %				
	CH ₄	CO	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ 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	16,08	3,86	63,68	16,28

Як видно з табл. (3.8) здійснення конверсії метану й вуглецю (II) оксиду водяною парою в одному реакторі (одноступенево) з високим виходом неможливе, оскільки за знижених температур конверсії в продуктах після реакції залишається велика кількість метану, що не прореагував, а за підвищених температур утворюється багато вуглецю (II) оксиду. Отже, ендотермічний процес за реакцією (3.12) вигідно проводити за високої температури, а екзотермічний процес за реакцією (3.13) за низької температури. Тому в практичних умовах одержання водню із природного газу здійснюють у два етапи. На першому етапі конверсію проводять за високих температур (вище 1100 K), щоб забезпечити високу ступінь перетворення метану в вуглецю (II) оксид і водень (об'ємний вміст залишкового метану $y_{(CH_4)_{зал}} \leq 0,5$ %). На другому етапі, за низьких температур, здійснюється екзотермічна реакція –

конверсія вуглецю (II) оксиду (середньо-температурна конверсія за $T = 600 - 650$ К, низькотемпературна – $T = 450 - 550$ К).

В процесі виробництва водню для синтезу аміаку з H_2 і N_2 перший етап – конверсію метану проводять у дві стадії: перша стадія – парова конверсія в трубчатих печах з неповним перетворенням метану (об'ємний залишковий вміст метану 6 – 8 %); друга стадія – повітряна конверсія в шахтному конверторі. При цьому кисень повітря є окиснювачем метану, а азот входить у кінцевий склад азотоводневої суміші, що потім направляється на синтез аміаку.

На ступінь перетворення метану істотно впливає використання надлишку водяної пари. В табл. 3.9 наведено вплив надлишку водяної пари на ступінь перетворення метану (α_{CH_4}) за $P = 0,1$ МПа; $t = 1000$ К.

Таблиця 3.9 – Залежність ступеня перетворення метану від надлишку водяної пари

$n = \frac{[H_2O]}{[CH_4]}$	2	3	4
$\alpha_{CH_4}, \%$	95,0	97,1	99,0

В процесі конверсії гомологів метану витрати водяної пари зростають зі збільшенням числа атомів вуглецю в початковому вуглеводні. На практиці конверсію метану і його гомологів проводять за надлишку водяної пари більше стехіометричного співвідношення в 2,0 – 2,5 рази. З підвищенням температури відносні витрати водяної пари можна зменшити внаслідок зміщення рівноваги реакції в сприятливий бік та збільшення швидкості процесу.

Виходячи з економічних міркувань, конверсію метану проводять за підвищеного тиску ($P = 1,5 - 4,0$ МПа). При цьому для реакції (3.12), що протікає зі збільшенням кількості молей, підвищення тиску зсуває рівновагу в несприятливий бік (табл. 3.10). Тому процес конверсії доводиться проводити за більш високих температур. Це дозволяє досягти більшого ступеня перетворення метану, ніж за атмосферного тиску та менших температур. В табл. 3.10 наведено залежність рівноважного складу конвертованого газу від тиску.

Таблиця 3.10 – Залежність рівноважного складу конвертованого газу від тиску в процесі конверсії метану водяною парою за $n = 2$ і $T = 1000$ К

Тиск $P, \text{ МПа}$	Ступінь перетворення, %		Склад рівноважної парогазової суміші, % об.				
	CH_4	CO	CH_4	CO	CO_2	H_2	H_2O
0,1	94,98	24,84	1,02	14,32	5,07	63,23	16,36
1,0	54,31	25,09	11,18	7,15	6,14	46,01	26,52
2,0	41,55	22,73	15,26	4,91	5,93	38,47	35,43
3,0	36,16	23,00	17,15	3,80	5,90	35,05	38,10

З даної таблиці видно, що підвищення тиску знижує ступінь конверсії метану. Щоб досягти такого ступеня перетворення за підвищеного тиску, необхідно збільшити температуру в конверторі.

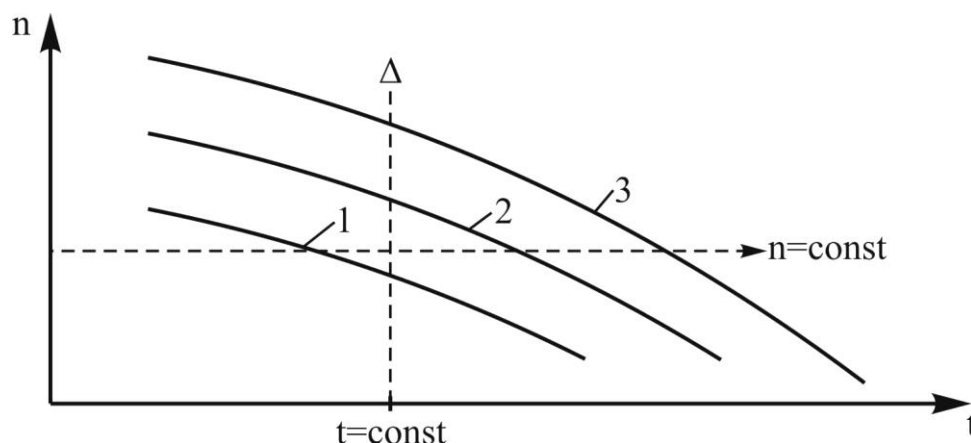
В табл. 3.11 наведено вплив тиску і температури процесу конверсії на рівноважний вміст метану.

Таблиця 3.11 – Залежність рівноважного вмісту метану від тиску і температури процесу конверсії для $n = 2$

P, МПа	Температура (К), необхідна для досягнення концентрації метану в рівноважній суміші $y_{(CH_4)_{зал}}$, %		
	$y_{(CH_4)_{зал}} = 2$	$y_{(CH_4)_{зал}} = 0,5$	$y_{(CH_4)_{зал}} = 0,2$
0,1	700	–	800
1,0	870	950	1000
2,0	950	1030	1100
4,0	1020	1130	1200

З даної таблиці видно, що з ростом температури процес зміщується вправо, тобто вбік утворення водню. На практиці конверсія метану вважається задовільною, якщо залишкова концентрація метану в сухому газі після конверсії менша 0,5 % об.

Отже, збільшення співвідношення n і температури компенсує негативний вплив тиску (рис. 3.1).



1 – $P = 1,0$ МПа; 2 – $P = 2,5$ МПа; 3 – $P = 3,5$ МПа.

Рис. 3.1 – Залежність n від температури за різних тисків

У процесі конверсії може відбуватися побічний процес – випадіння сажі за реакцією:



Проходження такого процесу забруднює апаратуру й забиває трубопроводи та арматури.

Умови утворення сажі в процесі пароводяної конверсії наведено на рис. 3.2.

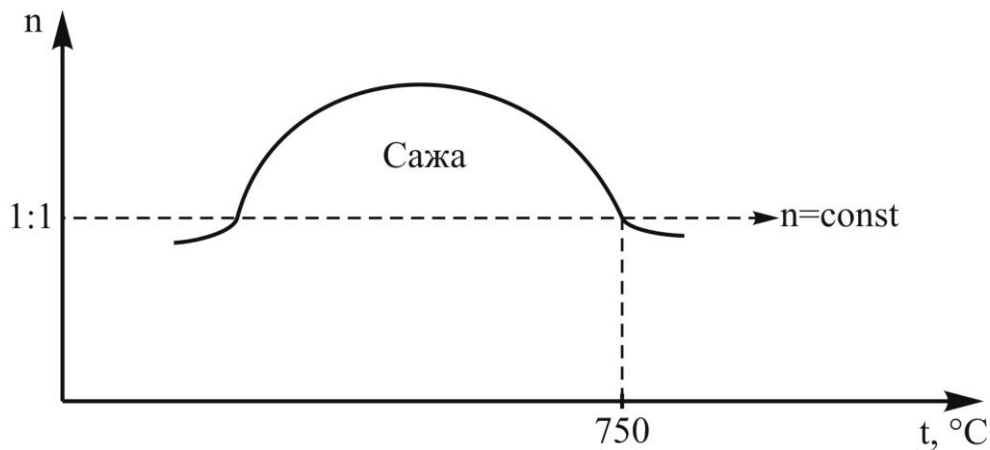
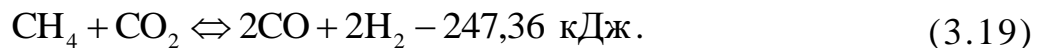


Рис. 3.2 – Умови утворення сажі в процесі пароводяної конверсії метану

Як видно з рисунку, чим більша кількість водяної пари та вища температура, тим більше рівновага в реакції конверсії метану (3.12) зміщується вправо. Досить велика кількість пари й досить висока температура можуть запобігти випадінню сажі. Отже, за $n \geq 1$ і температури $t = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ випадіння сажі не відбувається. Це означає, що якщо процес конверсії природного газу з водяною парою проводити в умовах стаціонарного режиму, то сажа випадати не буде. Сажа може випадати під час пуску і в процесі переходу до стаціонарного режиму.

3.2.2 Конверсія метану вуглецю (IV) оксидом

Метан можна піддавати конверсії вуглецю (IV) оксидом за реакцією:



Реакція гомогенна, ендотермічна, оборотна. Фактори, що впливають на рівновагу даної реакції – температура, тиск, співвідношення реагентів.

Так як реакція ендотермічна то підвищення температури призводить до зміщення рівноваги вправо, тобто вбік збільшення виходу водню. Внаслідок підвищення тиску рівновага реакції (3.19) зміщується вліво, тобто вихід водню зменшується. Збільшення співвідношення реагентів $n = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CH}_4]}$ призводить до

зміщення рівноваги вправо, тобто до збільшення виходу водню за даною реакцією.

Константа рівноваги реакції (3.19), виражена через парціальні тиски, має такий вигляд:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CO}_2}} \quad (3.20)$$

Для порівняння з конверсією метану водяною парою приведемо розрахунок рівноважного складу газу під час конверсії метану вуглецю (IV) оксидом за $T = 1000 \text{ K}$, $n = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CH}_4]} = 2$ і тиску $P = 0,1 \text{ МПа}$ (табл. 3.12).

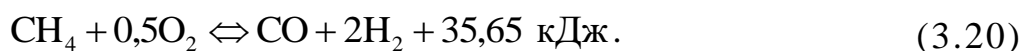
Таблиця 3.12 – Рівноважний склад газу в процесі конверсії метану вуглецю (IV) оксидом

Ступінь перетворення, %		Рівноважний об'ємний склад, %				
CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O
90,05	12,53	2,07	20,29	40,12	34,91	2,61

Одержувана при цьому газова суміш містить в 2 рази більше CO і в 1,5 рази менше водню, ніж продукти конверсії метану водяною парою. В процесі перероблення конвертованого газу в синтетичні спирти вуглекислотна конверсія метану практично може виявитися більш прийнятною, ніж парова конверсія.

3.2.3 Конверсія метану киснем

Неповне окиснення метану з утворенням CO і H₂ можливо за допомогою кисню за реакцією:



Істотною відмінністю процесу кисневої конверсії метану є його екзотермічність, що дозволяє вести конверсію автотермічно, без підведення тепла ззовні. Значення констант рівноваги неповного окиснення метану киснем змінюється від $4,3 \cdot 10^{13}$ за температури 400 K до $1,5 \cdot 10^{11}$ за 1400 K. Ці значення настільки великі, що реакцію можна вважати практично необоротною. Зміна температури мало впливає на склад конвертованого газу. Важливим фактором є зміна мольного співвідношення O₂ : H₂O. За значного надлишку кисню погіршується склад газу за рахунок збільшення вмісту CO₂. Практично зазвичай застосовують 10 – 25 % надлишку кисню в порівнянні зі стехіометричною кількістю кисню. Вибір температурного режиму процесу обумовлюється термічною й механічною стійкістю каталізатора.

Останнім часом набув промислового застосування процес високотемпературної конверсії метану киснем у гомогенному середовищі за $T = 1300 - 1500$ °С. Цей процес не вимагає застосування каталізатора й може проводитися як за атмосферного, так і за підвищеного тиску.

3.2.4 Конверсія метану сумішшю окиснювачів

В останні роки освоєні промислові установки для одержання водню й вуглецю (II) оксиду з вуглеводних газів із застосуванням суміші окиснювачів – кисню з водяною парою або кисню з водяною парою і вуглецю (IV) оксидом.

Рівноважний склад конвертованого газу (за даними І.О. Слабуна і його колег), одержаний в процесі конверсії метану сумішшю окиснювачів різного складу за температури $T = 927$ К, наведено в табл. 3.13.

Таблиця 3.13 – Рівноважний склад газової суміші в процесі парокисневоповітряної конверсії метану

Тиск, $P \cdot 10^{-4}$, Па	Ступінь перетворення, %		Об'ємний склад сухого конвертованого газу, %					Вологість газу, об'єм H_2O
	CH_4	CO	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	об'єм сухого газу
Початкова суміш: $CH_4 : H_2O : O_2 : N_2 = 1 : 1 : 0,6 : 0,9$								
98,07	98,93	24,71	6,31	18,96	51,46	0,27	23,00	0,246
196,13	96,32	25,15	6,56	18,53	50,53	0,96	23,42	0,257
392,27	90,10	26,17	7,14	17,44	48,16	2,70	24,56	0,283
Початкова суміш: $CH_4 : H_2O : O_2 : N_2 = 1 : 2 : 0,6 : 0,9$								
98,07	99,60	37,04	9,13	15,42	58,17	0,10	22,18	0,452
196,13	98,50	37,10	9,22	15,25	52,80	0,37	22,37	0,458
392,27	95,08	37,29	9,50	14,75	51,60	1,25	22,93	0,478

У практичних умовах парова, вуглекислотна та пароповітряна конверсія проводиться в трубчатих реакторах з підведенням теплоти за рахунок спалювання частини природного газу, що обумовлено ендотермічністю процесу. У промислових умовах конверсія метану сумішшю окиснювачів проводиться в шахтних конверторах одноступенево і здійснюється за атмосферного або підвищеного тиску.

3.2.5 Каталізатори конверсії метану

Сьогодні на азотно-тукових заводах України для конверсії метану застосовують такі марки каталізаторів, які у свій час були розроблені

Державним інститутом азотної промисловості і випускаються за вдосконаленою технологією АТ НВК Алвіго – КС (м. Сєверодонецьк):

– для пароповітряної конверсії газоподібних вуглеводнів – ГИАП-3-6Н, ГИАП-8С;

– для захисного шару каталізаторів конверсії вуглеводнів – ГИАП-14С;

– для парової, паровуглекислотної конверсії вуглеводнів – К-905.

Ці каталізатори є наносними: як активний компонент у них застосовується Ni, а як носій – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вони відрізняються високою міцністю й термостабільністю. У каталізатор К-905 вводиться промотор – лантану оксид, що запобігає його навуглецюванню і підвищує питому активність нікелю; тому він може працювати за знижених співвідношень "пара – вуглець".

Технічні характеристики каталізаторів для конверсії метану, що випускаються за технологією АТ НВК Алвіго – КС, наведено в табл. 3.14.

Таблиця 3.14 – Технічні характеристики каталізаторів конверсії метану

Показник	К-905	ГИАП-3-6Н	ГИАП-8С	ГИАП-14С
Зовнішній вигляд	кільця з рифленою поверхнею	Кільця	Циліндричні гранули	Циліндричні гранули
Насипна щільність, кг/дм ³	1,0 – 1,2	1,2 – 1,4	1,0 – 1,2	1,0 – 1,2
Розмір гранул, мм	16 × 16 × 6	15 × 15 × 4	15 × 15	15 × 15
Механічна міцність при роздавлюванні на торець, МПа	≥ 35	≥ 50	≥ 18	≥ 20
Вміст, % :				
Ni	10 – 12	6 – 9	6 – 10	–
Cr ₂ O ₃	–	–	–	5 – 8
Активність*, %:				
за T = 773 К	≤ 35	≤ 38,5	≤ 35	–
T = 1073 К	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 1	–

Кращими каталізаторами для прискорення реакцій конверсії метану вважаються нікелеві, нанесені на різні носії. Випробування кобальту, заліза, хрому, молібдену й вольфраму в якості каталізуючих компонентів показали, що вони хоч й виявляють каталітичну дію на реакцію конверсії метану, однак менш активні, ніж нікелеві каталізатори.

Найважливішим фактором, що впливає на якість нікелевого каталізатора, є вибір носія, що забезпечує одержання каталізатора з достатньою механічною міцністю й високорозвиненою поверхнею. Найбільше застосування як носії

* Активність – залишковий вміст метану в процесі конверсії з водяною парою природного газу за співвідношення "пара : газ" = 2 : 1 і об'ємної швидкості 6000 год⁻¹.

знайшли: алюмінію оксид (глинозем), шамот, періклаз (плавлений магнію оксид) і кізельгур (до 80 % кремнезему, SiO_2). Кращими промоторами (активаторами) нікелевого каталізатора, нанесеного на алюмінію оксид, виявилися Mg , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ThO_2 .

У країнах СНД (в основному в Росії) випускаються такі нікелеві каталізатори наносного типу: ГИАП-3, ГИАП-3-6Н, ГИАП-8, КСН-2 і змішаного типу ГИАП-16. Каталізатори за своїм призначенням можна розділити на дві групи: каталізатори ендотермічної конверсії метану в трубчастих печах і каталізатори автотермічної конверсії в шахтних реакторах.

Каталізатори виготовляють шляхом насичення високопрожареного, таблетованного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ розчинами алюмінію й нікелю нітратів. В процесі сушіння і помірного прожарювання алюмінію нітрат розкладається з утворенням на поверхні носія плівки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а нікелю нітрат – з утворенням NiO . Під час подальшого відновлювального оброблення NiO відновлюється до елементарного нікелю.

Стадія відновлювання нікелевих каталізаторів легко здійснюється воднем за температури близько 670 К. Для відновлення можна також застосовувати суміш метану з водяною парою, однак при цьому процес необхідно проводити за більш високих температур (порядку 870 – 1070 К). Якщо в процесі приготування каталізатора утворився нікелю алюмінат, то його відновлювання протікає дуже повільно. У таких випадках відновлювання роблять за більш високих температур. Готовий каталізатор містить 5 % Ni (активний компонент), 94 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (носії), 1 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (промотор). На сьогоднішній день розроблені й застосовуються вдосконалені наносні нікелеві каталізатори, наприклад ГИАП-3-6Н, ГИАП-16 і ін.

Конверсію метану з різними окиснювачами проводять у присутності каталізаторів, за винятком високотемпературної конверсії, яка здійснюється за температури 1570 – 1770 К. У цьому випадку процес окиснення метану протікає без каталізатора із достатньою швидкістю.

Щоб уникнути зниження активності каталізатора вміст домішок кремнію оксиду в носії повинний бути не більше 0,5 %, тому що як тільки температура перевищує 1170 К, нікель утворює з SiO_2 неактивний нікелю силікат. Небажано також присутність кальцію сульфату, тому що в процесі відновлювання може виділятися сірководень, що отрує каталізатор.

Нікелеві каталізатори, що застосовуються для конверсії метану, досить чутливі до впливу сполук сірки. Сірководень або сіркоорганічні сполуки, що містяться у вихідному газі, реагують із каталізатором, утворюючи NiS . Сірководень і органічні сполуки сірки діють на каталізатор однаково, оскільки останні в умовах процесу конверсії метану перетворюються в H_2S .

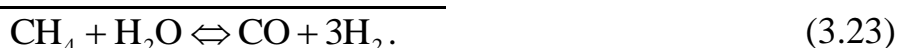
На сучасних установках передбачається тонке очищення природного газу від сірчистих сполук. Очищення здійснюється шляхом каталітичного гідрування сіркоорганічних сполук на кобальт-молібденовому каталізаторі за температури близько 670 К, при цьому сірка виділяється у вигляді H_2S . Перед контактним апаратом у природний газ додають необхідну кількість водню. У

наступному реакторі сірководень поглинається сорбентом – активним цинку оксидом (ГИАП-10).

У деяких випадках застосовують біфункціональний каталізатор, що дозволяє в одному реакторі здійснювати обидва процеси: як гідрування сіркоорганічних сполук, так і абсорбцію H_2S .

3.2.6 Кінетика процесу конверсії метану

Конверсія метану – гетерогенний процес, що відбувається на каталізаторі. Вважають, що механізм гетерогенно-каталітичного процесу конверсії метану водяною парою полягає в проходженні таких реакцій:



Швидкість окиснення метану водяною парою на нікелевому каталізаторі в інтервалі температур 670 – 970 К описується рівнянням А.Г. Лейбуша:

$$-\frac{dP_{CH_4}}{d\tau} = \frac{k \cdot P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}}{10 \cdot P_{H_2} + P_{H_2O}}, \quad (3.24)$$

де P_{CH_4} , P_{H_2O} , P_{H_2} – парціальні тиски відповідних компонентів;

k – константа швидкості реакції;

τ – час реакції.

Залежність константи швидкості реакції від температури для зазначеного вище інтервалу температур виражається рівнянням:

$$k = 1,3 \cdot 10^{18} \cdot e^{\frac{96,3}{R \cdot T}}, \quad (3.25)$$

де 96,3 – енергія активації, кДж/моль;

R – універсальна газова стала, $R = 8,314$ Дж/(моль · К).

М.М. Бодров, Л.О. Акельбаум, М.І. Тьомкін, досліджуючи кінетику конверсії метану водяною парою на нікелевому каталізаторі за температур 1070 і 1170 К, визначили, що дослідні дані задовільно описуються рівнянням для швидкості реакції:

$$w = k \cdot \frac{P_{CH_4}}{1 + a \cdot \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) + b \cdot P_{CO}}, \quad (3.26)$$

причому за 1070 К $a = 0,5$; $b = 2$; за 1170 К $a = 0,2$; $b = 0$.

Ці ж автори вивчаючи кінетику на наносному нікелевому катализаторі, показали, що макрокінетика парової конверсії метану відповідає внутрішньодифузійному режиму, а швидкість реакції w (моль/с на 1 м^3 катализатора) визначається формулою:

$$w = \eta \cdot k \cdot P_{\text{CH}_4}, \quad (3.27)$$

де η – фактор ефективності, що враховує масопередачу;

k – істинна константа швидкості реакції (за відсутністю внутрішньодифузійного гальмування);

P_{CH_4} – парціальний тиск метану, МПа.

Фактор ефективності залежить від відношення розміру зерна до глибини протікання реакції у внутрішній об'єм зерна катализатора. За даними тих же авторів, дана величина для катализаторів діаметром 1,2 мм дорівнює всього 0,04 мм. За розміру частинок катализатора 6,4 мм $\eta = 0,216$, а за 0,51 – 0,58 мм $\eta = 0,954$, тобто згідно з наведеними значеннями η катализатор працює тільки невеликим поверхневим шаром. Отже, не більше 5 – 8 % нікелю, що міститься в катализаторі, бере участь у каталітичному процесі. Якщо ввести фактор ефективності в константу швидкості реакції, то рівняння (3.27) матиме такий вигляд:

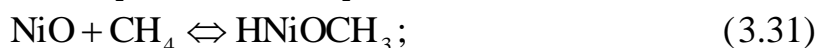
$$w = k \cdot P_{\text{CH}_4}. \quad (3.28)$$

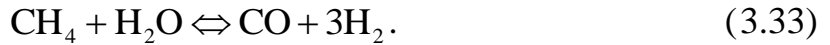
Для катализаторів марки ГИАП константа швидкості реакції k визначається за рівнянням:

$$k = 2,1 \cdot 10^4 \cdot S \cdot e^{\frac{19400}{R \cdot T}}, \quad (3.29)$$

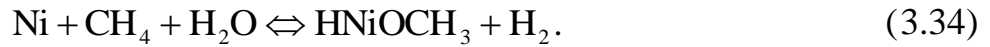
де S – питома поверхня катализатора, $\text{см}^2/\text{г}$.

Досить докладні дослідження кінетики процесу конверсії метану водяною парою проведені співробітниками Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" під керівництвом академіка НАН України В.І. Атрощенко. Дослідження проводили за атмосферного і підвищеного тисків в присутності нікелевих катализаторів типу ГИАП. Найбільш імовірним автори вважають окиснювально-відновний механізм процесу, що протікає через проміжні реакції взаємодії реагентів з активним компонентом катализатора – нікелем. Деталізований варіант двохстадійного процесу може бути представлений такими рівняннями реакцій:





Сумарну швидкість конверсії метану водяною парою визначає реакція, що приводить до утворення активної проміжної сполуки:



Припустивши, що швидкість останньої реакції пропорційна поверхневій концентрації активної проміжної сполуки, і встановивши концентрацію за умови рівноваги реакції, можна одержати таке кінетичне рівняння:

$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \cdot \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_p \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2}}, \quad (3.35)$$

де K_p – константа рівноваги реакції.

Перетворюючи рівняння в лінійне й спрощуючи його, а також вважаючи (за незначних надлишків водяної пари у вихідній суміші) $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$, приходимо до кінетичного рівняння:

$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \cdot \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}}. \quad (3.36)$$

Після виконання інтегрування одержуємо:

$$\tau = \frac{3 \cdot P}{k \cdot (3 + n)} \cdot \left[\ln \left(\frac{1 + n + 2 \cdot x}{(1 - x) \cdot (1 + n)} \right) - \frac{x \cdot (3 + n)}{1 + n + 2x} \right], \quad (3.37)$$

де P – тиск, за якого здійснюється конверсія;

k – константа швидкості реакції;

τ – час контактування;

x – ступінь перетворення CH_4 ;

n – співвідношення $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$.

Кінетичні рівняння, виражені в диференціальній формі, для використання в інженерних розрахунках повинні бути проінтегровані, що не завжди вдається. Крім того, для оборотних реакцій необхідно враховувати залежність швидкості реакції, що спостерігається, від швидкостей прямої та зворотної реакцій. З урахуванням впливу зворотної реакції кінетичне рівняння приймає вигляд:

$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \cdot \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}} \cdot \left[1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \right]. \quad (3.38)$$

Уявну константу швидкості реакції можна визначити за рівнянням:

$$k = 2,03 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{90850}{R \cdot T}} \quad (3.39)$$

Отже, користуючись попереднім рівнянням за заданих параметрів конверсії метану, можна розрахувати час контакту для досягнення заданого ступеня перетворення метану, а також, і об'єм необхідної кількості каталізатора за формулою:

$$V_k = \tau \cdot \frac{V_0 \cdot (1 + n) \cdot P^0 \cdot T}{3600 \cdot P \cdot \alpha \cdot 273}, \quad (3.40)$$

де V_k – об'єм каталізатора, завантаженого в конвертор, м³;

V_0 – годинний об'єм вихідного сухого газу за нормальних умов, м³/год.;

n – відношення об'ємів [H₂O] : [CH₄] у вихідному газі;

α – частка вільного об'єму каталізатора (звичайно приймається 0,5);

P^0 і P – стандартний і загальний тиск, Па;

T – температура, К.

У розрахункову кількість каталізатора, внаслідок локальних проходів газу й "мертвих зон", вносять виправлення, помножуючи обчислене значення V_k на коефіцієнт запасу в межах 1,4 – 1,8.

Подібно розрахунку часу контактування можна розрахувати й інші параметри процесу.

Кінетика конверсії метану іншими окиснювачами вивчена менш докладно. Вуглекислотна конверсія метану за термодинамікою, механізмом і кінетикою близька до водяної конверсії. Емпіричне рівняння для розрахунку константи швидкості має такий вигляд:

$$k = 2,66 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{73,0}{R \cdot T}} \quad (3.41)$$

Сумарну швидкість процесу окиснення метану киснем у межах температур 1000 – 1400 К, з огляду на практично необоротність реакції, можна описати рівнянням:

$$w = k \cdot [CH_4]^m \cdot [O_2]^\ell, \quad (3.42)$$

де w – сумарна швидкість, моль/(мл · с);

k – константа швидкості реакції;

$[CH_4]$, $[O_2]$ – концентрації метану й кисню, молярні частки;

m і ℓ – порядки реакції відповідно за метаном і киснем.

На жаль, використовувати це кінетичне рівняння можна тільки за наявності достовірних даних для конкретних каталізаторів для визначення величин m і ℓ .

Кількість і склад продуктів, що утворюються в процесі окиснення метану киснем, значною мірою залежать від температури, тиску і співвідношення $[\text{O}_2]:[\text{CH}_4]$ у вихідній суміші.

3.2.7 Технологічні схеми й апарати процесів конверсії вуглеводнів

У теперішній час у промисловості набули застосування такі схеми виробництва технологічного газу для синтезу аміаку:

1. Двоступенева каталітична конверсія вуглеводнів і двоступенева конверсія вуглецю (II) оксиду під тиском з наступним очищенням конвертованого газу від вуглецю (IV) оксиду гарячим поташем або моноетаноламіном (МЕА) і видаленням залишкових вуглецю оксидів каталітичним гідруванням.

2. Одноступенева каталітична конверсія вуглеводнів, двоступенева конверсія вуглецю (II) оксиду з наступним очищенням від CO_2 МЕА або K_2CO_3 і очищенням від CO і CO_2 мідноаміачним розчином або відмиванням рідким азотом.

3. Високотемпературна киснева конверсія метану за $1200 - 1400$ °С без застосування каталізатора, двоступенева конверсія CO із наступним очищенням конвертованого газу від CO_2 поташем або МЕА і доочищенням лугом і мідноаміачним очищенням від CO або відмиванням рідким азотом.

Найбільш доцільна перша схема виробництва технологічного газу, за якою процес здійснюється без застосування дорогого кисню.

На стадії конверсії метану застосовуються трубчасті печі й шахтні реактори. Трубчасті печі являють собою складні інженерні споруди. Основною конструктивною особливістю їх є велике число однакових трубчастих реакторів – реакційних труб, що утворюють трубні екрани. Трубні екрани заповнені каталізатором і об'єднані колектором парогазової суміші на вході і конвертованого газу на виході. Кожна реакційна труба являє собою самостійний реактор, у якому в присутності каталізатора відбувається взаємодія вуглеводнів з водяною парою за рахунок тепла, що підводиться через стінку труби. Робоча температура стінки труби дорівнює 930 °С. З реакційних труб частково конвертований газ збирається в секційні колектори, з яких піднімається секційними газовідвідними трубами у загальний колектор, звідки він надходить у шахтний реактор. Шахтний реактор призначений для проведення практично повної конверсії метану, що залишився в газі після трубчастої печі, і введення до складу одержуваного технологічного газу необхідної кількості азоту. Реактор являє собою вертикально розташовану металеву обичайку. Верхня, конусна частина апарата, служить основою привареного до нього корпусу змішувальної камери. Нижня обичайка закінчується конічним днищем. У середині реактор футерований жароміцним

бетоном. Введення повітря в реактор і дроблення його на окремі струмені відбувається за допомогою спеціального розподільника.

3.3 Термоокиснювальний піроліз метану

До хімічних методів виробництва водню або азотоводневої суміші відноситься конверсія синтез-газу, який одержують в процесі термоокиснювального піролізу природного газу з метою одержання ацетилену.

Ацетилен є одним з найважливіших напівпродуктів для виробництва синтетичних каучуків, спиртів, пластичних мас, хімічних волокон, мийних засобів і ін. Донедавна ацетилен одержували з карбіду кальцію, однак для одержання останнього потрібні значні витрати електроенергії.

Більш сучасні способи одержання ацетилену з вуглеводнів шляхом високотемпературного крекінгу або термоокиснювального піролізу. У численних роботах з вивчення механізму піролізу метану наводяться дві схеми. За першою розкладання метану відбувається через послідовне утворення проміжних радикалів – метила, метилену, метину – і проміжних продуктів: етану, етилену, ацетилену, а також вуглецю – з одночасним виділенням водню в кожній стадії. За другою схемою проміжним радикалом є метилен, що утворюється внаслідок відщиплення молекули водню від метану. Далі цей радикал, взаємодіючи з метаном, утворює етан. Під час наступного відщиплення водню з етану утворюється етилен, потім ацетилен і, нарешті, під час розщеплення останнього утворюються вуглець і водень.

Теплота, необхідна для розщеплення метану, виділяється в процесі спалювання частини природного газу в суміші з киснем. Якщо при цьому вихідні реагенти (природний газ і кисень) попередньо підігрівати до 870 – 970 К, то теплоти, що виділяється в процесі окиснення метану, досить для підвищення температури газової суміші до 1670 – 1770 К, за якої відбувається перетворення метану в ацетилен за реакцією:



Залежність рівноважної концентрації ацетилену в процесі термоокиснювального піролізу від температури наведено на рис. 3.3.

За температури 1670 К рівноважна концентрація ацетилену максимальна й становить 25 % (об.). За температур вище 1770 К вона знижується в результаті зворотної реакції розщеплення ацетилену на елементи.

Тому термоокиснювальний піроліз метану з метою одержання ацетилену в промислових умовах проводять у вузькому температурному інтервалі 1670 – 1770 К.

Для досягнення максимального виходу ацетилену необхідно визначити оптимальний (досить короткий) час перебування газової суміші в реакційній зоні, тривалість якого змінюється залежно від температури, тиску, складу газу, що переробляється, і знаходиться в межах 0,003 – 0,01 с. За температури 1670 –

1770 К і нагріванні газу протягом 0,01 с утворюється в основному ацетилен. Зі зменшенням тривалості нагрівання в продуктах реакції підвищується вміст метану, а внаслідок збільшення часу нагрівання відбувається інтенсивне розкладання ацетилену на елементи.

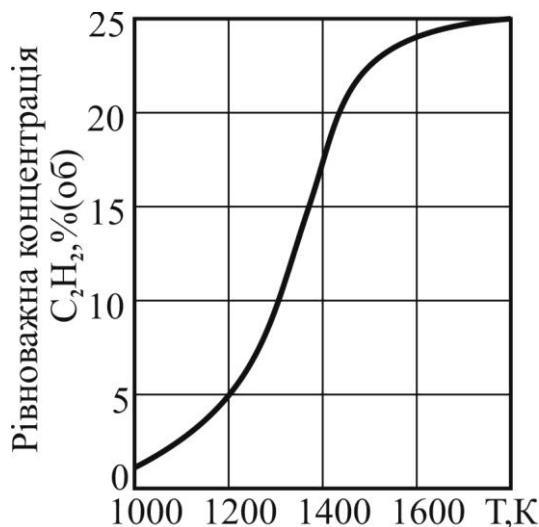
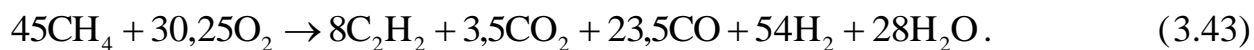


Рис. 3.3 – Температурна залежність рівноважної концентрації ацетилену в процесі термоокиснювального піролізу

Щоб уникнути розпаду ацетилену реакційну газову суміш піддають "загартуванню", тобто швидкому охолодженню від 1570 – 1770 до 350 – 360 К. Таке охолодження практично здійснюється рясним упрскуванням води в газову суміш на виході з реакційної зони. Піроліз метану протікає зі збільшенням об'єму газів, тому зниження тиску або розрідження метану інертними газами повинне сприяти збільшенню ступеня перетворення метану в ацетилен. Здавалося б, у зв'язку із цим застосування підвищеного тиску не вигідно. Однак на практиці встановлено, що за одночасного підвищення температури процесу негативний вплив тиску на вихід ацетилену різко зменшується. Отже, можливе проведення процесу піролізу під тиском і трохи підвищеній температурі без істотного зменшення виходу ацетилену. При цьому збільшується продуктивність устаткування, зменшуються його розміри, поліпшується використання реакційної теплоти й, отже, збільшується економічність способу. У деяких промислових установках застосовується тиск до 4,0 МПа.

Важливим фактором, що визначає процес піролізу, є вихідне мольне співвідношення кисню й метану, що характеризується емпіричним рівнянням



Оптимальне співвідношення $[\text{O}_2]:[\text{CH}_4]$ перебуває в межах 0,60 – 0,67 %.

Оскільки окиснювальний піроліз метану є гомогенним полум'яним процесом, його розвиток і перебіг залежать від структури полум'я, теплового режиму, швидкості розповсюдження горіння, стійкості процесу, розмірів факелу, ефективності перемішування газів і т.д. Ці фактори, у свою чергу, визначаються розмірами й конструкцією реакційних апаратів і створюваними в них режимами піролізу.

У правильно сконструйованому реакторі-пальнику не відбувається запалення газової суміші й вибухів у змішувачі-дифузори перед блоком пальника, а утворюється постійна, але коротка зона горіння на виході газу із блоків пальника. Для запобігання вибуху газової суміші швидкість її подачі повинна бути в кілька разів більше швидкості поширення полум'я.

Розроблені до теперішнього часу конструкції реакторів можна підрозділити на два основних типи: одноканальні й багатоканальні.

Проведення процесу в одноканальних реакторах характеризується високими швидкостями газового потоку (150 – 300 м/с) без його розділення на окремі струмені. У багатоканальних реакторах застосовуються малі швидкості реакційного газового потоку (50 – 60 м/с) з розділенням його перед зоною горіння на велику кількість струменів.

Перевагами термоокиснювального піролізу метану у високошвидкісному потоці є:

- інтенсифікація процесу завдяки досягненню ефективного високотурбулентного характеру горіння;
- зменшення розмірів реакційної зони (діаметра каналу), у зв'язку із чим, знижуються втрати теплоти в холодній гартівній камері й відповідно скорочується витрата кисню;
- більша стійкість і безпека процесу, тому що виключається можливість проскакування полум'я з реакційної зони в камеру змішування метану з киснем.

Однак одноканальні реактори мають і недоліки, до числа яких відносяться: необхідність застосування високовогнетривких матеріалів для футеровки стінок реакційного каналу, що піддаються впливу високих температур і швидкісного газового потоку, а також необхідність компримування кисню до тиску 0,25 – 0,4 МПа для забезпечення високих швидкостей витікання газової суміші із сопла, що пов'язане з додатковою витратою електроенергії.

Реакції термоокиснювального піролізу метану протікають у реакційному каналі, де в результаті взаємодії метану з киснем температура підвищується до 1500 – 1700 К. Для запобігання розпаду ацетилену швидкість потоку в реакційному каналі досягає 30 м/с, час перебування газу в каналі становить 0,005 с. Гази піролізу швидко охолоджуються в гартівній камері, куди через численні сопла вприскується вода. Приблизний склад газів піролізу наведено в табл. 3.15.

Після реактора-пальника в газах піролізу містяться частинки елементарного вуглецю (сажі). За нормальних умов технологічного процесу кількість сажі не повинна перевищувати 2 – 2,5 г/м³ сухого газу. Для відокремлення її від газів піролізу передбачається спеціальне очищення.

Таблиця 3.15 – Склад газів піролізу

Компоненти	CH ₄	C ₂ H ₂	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
Вміст газу, % (об.)	2,3	7,4	47,4	2,5	20,2	20,2
Вміст сухого газу, % (об.)	2,9	9,25	59,4	3,15	25,3	–

Вилучення ацетилену з газів піролізу може бути здійснено або шляхом селективної абсорбції органічними розчинниками (диметилформамідом, N-метилпіролідом і ін.), або низькотемпературною абсорбцією рідким аміаком, метанолом, ацетоном, а також абсорбцією водою під тиском 1,8 – 2,0 МПа або ж адсорбцією ацетилену активованим вугіллям. Найчастіше застосовують органічні розчинники.

Після виділення ацетилену приблизний склад залишкового газу, який називається – синтез-газом наведено в табл. 3.16.

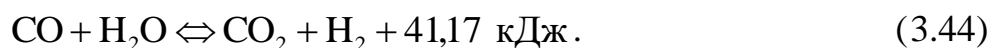
Таблиця 3.16 – Склад синтез-газу

Компоненти	H ₂	CO	CH ₄	N ₂	C ₂ H ₂	C _n H _m
Вміст газу, % (об.)	61,9	28,3	6,8	2,3	0,1	0,6

Цей синтез-газ далі направляється на конверсію метану й вуглецю (II) оксиду з метою одержання азотоводневої суміші. Звичайно синтез-газ направляють в шахтний конвертор для конверсії метану пароповітряною сумішшю, минаючи водяну конверсію метану в трубчастих печах, потім на двоступеневу конверсію вуглецю (II) оксиду водяною парою.

3.4 Конверсія вуглецю (II) оксиду з водяною парою

У результаті конверсії метану різними окиснювачами одержують газову суміш, що складається в основному з вуглецю (II) оксиду і водню. В процесі конверсії метану киснем повітря в конвертованому газі міститься азот. Далі проводять конверсію вуглецю (II) оксиду з водяною парою за реакцією:



Цей процес настільки широко використовується в промисловості, що став одним з найбільш важливих методів одержання водню. Виходу водню сприяє зниження температур. Тиск не впливає на термодинамічну рівновагу, однак позитивно позначається на кінетичних факторах і продуктивності системи.

Ця реакція є оборотною екзотермічною і протікає тільки в присутності каталізаторів. У відповідності зі значенням константи рівноваги вона може проходити за температур, починаючи з кімнатної й аж до найвищих. Однак швидкість реакції надзвичайно мала й для її проведення необхідна присутність каталізатора, що має бути високоактивним і забезпечувати протікання реакції з

достатньою швидкістю. Константа рівноваги цієї реакції описується таким рівнянням:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2}}{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (3.45)$$

де P_{CO_2} , P_{H_2} , P_{CO} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – рівноважні парціальні тиски відповідних компонентів;
 C_{CO_2} , C_{H_2} , C_{CO} , $C_{\text{H}_2\text{O}}$ – концентрації компонентів.

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

$$K_p = \frac{(c_0 + a_0 \cdot X_p) \cdot (b_0 + a_0 \cdot X_p)}{(a_0 - a_0 \cdot X_p) \cdot (n_0 - a_0 \cdot X_p)}, \quad (3.46)$$

де a_0 , b_0 , c_0 – відповідно початкові концентрації CO, H₂ і CO₂, частки од.;

n_0 – співвідношення об'ємів водяної пари до сухого газу в вихідній суміші.

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

Температурна залежність константи рівноваги описується рівнянням ізохори Вант-Гоффа (3.17).

Значення констант рівноваги для реакції конверсії CO за різних температур наведено в табл. 3.17.

Таблиця 3.17 – Константи рівноваги реакцій конверсії вуглецю (II) оксиду

t, °C	K _p	t, °C	K _p	t, °C	K _p	t, °C	K _p
200	227,9	280	52,85	355	19,16	430	8,748
205	204,9	285	48,94	360	18,07	435	8,356
210	184,6	290	45,40	365	17,06	440	7,986
215	166,7	295	42,17	370	16,12	445	7,639
220	150,9	300	39,22	375	15,25	450	7,311
225	136,9	305	36,52	380	14,44	455	7,002
230	124,4	310	34,06	385	13,68	460	6,710
235	113,3	315	31,80	390	12,98	465	6,435
240	103,4	320	29,73	395	12,32	470	6,174
245	94,47	325	27,83	400	11,70	475	5,928
250	86,51	330	26,08	405	11,13	480	5,695
255	79,36	335	24,47	410	10,59	485	5,474
260	72,93	340	22,98	415	10,08	490	5,265
265	67,12	345	21,61	420	9,61	495	5,067
270	61,89	350	20,34	425	9,165	500	4,878

Для розрахунків рівноважних концентрацій компонентів реакції можна використовувати рівняння:

$$K_p = \frac{[c + (a - x)] \cdot [d + (a - x)]}{x \cdot [b - (a - x)]}, \quad (3.47)$$

де x – рівноважна об'ємна концентрація CO у вологому газі, %;

a – об'ємна концентрація CO у сухому вихідному газі, %;

b – концентрація водяної пари у вихідному газі, об'єм H₂O на 100 об'ємів сухого вихідного газу;

c – об'ємна концентрація CO₂ у сухому вихідному газі, %;

d – об'ємна концентрація H₂ у сухому вихідному газі, %.

У сухому конвертованому газі рівноважну концентрацію вуглецю (II) оксиду α_p можна розрахувати за рівнянням:

$$\alpha_p = \frac{100 \cdot x}{100 + (a - x)}. \quad (3.48)$$

Якщо процес проводиться в промисловості найбільш вигідно досягти більш високого ступеню перетворення CO, а, отже, отримати більше водню й менше залишкової кількості CO у конвертованому газі. Відповідно до умов термодинамічної рівноваги підвищити ступінь конверсії можна в результаті проміжного видалення вуглецю (IV) оксиду з газу двома шляхами: збільшенням вмісту в ньому водяної пари або проведенням процесу за можливо низької температури.

Процес конверсії вуглецю (II) оксиду із проміжним видаленням вуглецю (IV) оксиду застосовується в технологічних схемах виробництва водню в тих випадках, коли потрібно одержати водень із мінімальною кількістю домішок метану. Другий шлях економічно не вигідний.

Концентрація водяної пари в газі звичайно визначається кількістю метану який дозується на конверсію й залишком після її протікання. Співвідношення пара : газ у газі перед конверсією CO у великих агрегатах виробництва аміаку становить 0,4 – 0,5.

Аналіз даних залежності рівноважного ступеня перетворення CO від температури й співвідношення об'ємів пара : газ у вихідній парогазовій суміші показує, що збільшення співвідношення пара : газ вище 2 : 1 недоцільно, оскільки в цьому випадку рівноважний ступінь перетворення вуглецю (II) оксиду підвищується незначно.

У зв'язку із цим єдиною можливим шляхом підвищення ступеня перетворення CO є зниження температури реакції, що можливо тільки за наявності високоактивних каталізаторів. За знижених температур витрату водяної пари можна зменшити, що менш різко позначається на ступені перетворення, який у цьому випадку може бути досить високим.

Такими каталізаторами є низькотемпературні мідьвмісні каталізатори. Однак варто вказати, що нижня межа температури обмежена умовами конденсації водяної пари. У випадку проведення процесу під тиском 2,0 – 3,0 МПа ця температура становить 180 – 200 °С. Внаслідок зниження температури нижче точки роси відбувається конденсація вологи на каталізаторі, що небажано. Як видно з рівняння реакції (3.44) вона супроводжується значним виділенням тепла, що доцільно використовувати, наприклад, для одержання пари. Вищесказане обумовило проведення процесу конверсії вуглецю (II) оксиду у два ступеня. На першому ступені на оксидному середньотемпературному залізохромовому каталізаторі підтримують температуру 710 – 740 К, забезпечуючи високу інтенсивність процесу, не зважаючи на неповний рівноважний ступінь перетворення CO. На другому ступені на низькотемпературному каталізаторі за температури 500 – 550 К і низької концентрації CO на вході в конвертор [3 – 6 % (об.)] процес проводять фактично до рівноваги. Застосування ступінчастої конверсії дозволить помітно підвищити перетворення CO або знизити витрати водяної пари. Така схема дозволяє підвищити ступінь перетворення вуглецю (II) оксиду, знизити витрати водяної пари й у такий спосіб збільшити вихід основного продукту – водню.

3.4.1 Каталізатори конверсії вуглецю (II) оксиду

Реакція конверсії вуглецю (II) оксиду водяною парою без каталізатора за температури до 873 К практично не відбувається й має достатню швидкість лише в його присутності. Залежно від температури роботи розрізняють каталізатори середньотемпературні – СТК (за кордоном їх називають високотемпературними) і низькотемпературні – НТК.

Середньотемпературні каталізатори. Тривалий час для конверсії CO використовували каталізатор на основі Fe₂O₃. Потім він був удосконалений за рахунок введення в нього хрому (III) оксиду, який перешкодив росту кристалів Fe₂O₃, що дозволило збільшити термін служби каталізатора до трьох і більше років. Як середньотемпературні, так і низькотемпературні каталізатори в Україні випускаються на АТ НВК Алвіго-КС (м. Сєверодонецьк). Технічні характеристики середньотемпературних каталізаторів наведено в табл. 3.18.

Активною фазою залізохромового каталізатора є заліза (III) тетраоксид Fe₃O₄ (магнетит), що утворюється в процесі відновлення каталізатора. У каталізаторі з'являється твердий розчин Fe₃O₄ × Cr₂O₃ шпінельного типу: відбувається заміщення іонів Fe³⁺ у кристалічній решітці Fe₃O₄ іонами Cr³⁺. Хрому (III) оксид розглядається як стабілізатор активного компонента. Надлишок хрому (III) оксиду у вільній фазі знижує активність каталізатора (це можливо, якщо хрому (III) оксиду в каталізаторі буде більше ніж 10 – 15 %).

Щоб забезпечити тривалу постійну роботу залізохромових каталізаторів, необхідно їх правильно транспортувати, зберігати, завантажувати в конвертор і відновлювати, а також дотримуватися технологічного регламенту в процесі експлуатації, не допускати потрапляння на каталізатор шкідливих домішок.

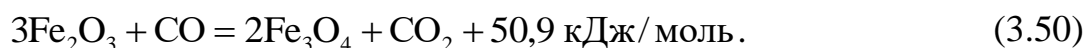
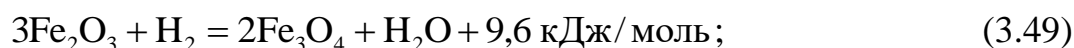
Таблиця 3.18 – Технічні характеристики каталізаторів СТК

Показник	СТК-СМТ	СТК-СМФ	СТК-1	СТК-СФ
Зовнішній вигляд	Таблетки	Таблетки	Екструдати	Екструдати
Розмір, мм	9×6 або 6×5	9×6 або 6×5	Ø 5 або 7	Ø 5 або 7
Насипна щільність, кг/дм ³	≤ 1,4	≤ 1,3	≤ 1,3	≤ 1,3
Механічна міцність при роздавлюванні, МПа	≥ 2,5	≥ 2,0	≥ 2,0	≥ 2,0
Вміст, %				
Fe ₂ O ₃	≥ 83,0	≥ 83,0	≥ 88,0	≥ 83,0
Cr ₂ O ₃	≥ 7,5	≥ 7,5	≥ 7,0	≥ 7,5
CuO	≥ 2,0	≥ 2,0	–	–
S	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05
Активність за константою швидкості реакції, см ³ СО/(г · с):				
за T = 623 К	≥ 1,8	≥ 1,5	≥ 1,2	≥ 1,3
T = 573 К	≥ 0,45	–	–	–

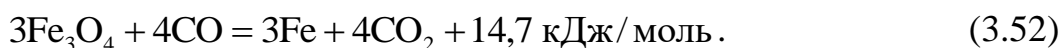
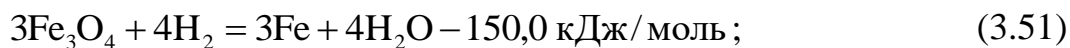
У країнах СНД (в основному в Росії) залізохромові каталізатори випускають під марками СТК- 1-5, СТК- 1-7, СТК-2-5, СТК-1М, СТК-2М-9. Їх технічні характеристики наведені в [1, 6, 14].

Перед експлуатацією каталізатор обов'язково підлягає відновленню реакційною газовою сумішшю за об'ємної швидкості 15 – 200 год⁻¹. Відновлення каталізатора починається вже за температури 443 – 453 К і здійснюється зі значною швидкістю. Підвищення температури після нагрівання до 443 К і подачі реакційної суміші (після конверсії метану) здійснюється приблизно зі швидкістю 40 – 50 градусів на годину. Тиск також піднімають поступово. Відновлення закінчується за 593 К. Під час проведення відновлення необхідно враховувати, що нагрівання вище 773 К не допускається, оскільки це призводить до зниження активності: за 773 – 823 К – до часткового, а за 903 – 923 К – до значного, що обумовлено зміною фазового складу каталізатора.

Процес відновлення каталізатора супроводжується виділенням тепла, згідно таких реакцій:



За відсутності водяної пари або її недостатності може відбуватися перевідновлення каталізатора з утворенням металевого заліза за реакціями:



Металеве залізо є каталізатором високо екзотермічної реакції метанування:



Щоб уникнути перевідновлення каталізатора газ повинен містити не менше 15 % водяної пари. Тільки достатня кількість водяної пари гарантує, що каталізатор не відновиться до заліза.

Якщо співвідношення "пара : CO" менше 1 на залізохромовому каталізаторі, особливо під тиском, відбувається небажана реакція Будуара:



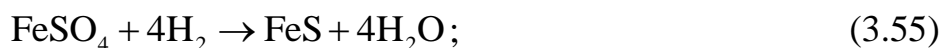
Вуглець, що при цьому утворюється, відкладається на поверхні каталізатора, що приводить до швидкого зниження його активності. Цей процес має назву завуглецьовування каталізатора (блокування), і його можна ліквідувати шляхом продування повітря через розігрітий каталізатор.

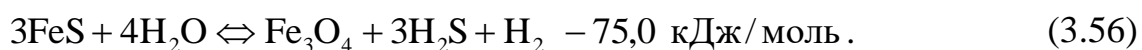
Конверсія 1 % CO дає підвищення температури приблизно на 8 – 10 °C.

Температура в шарах каталізатора не повинна перевищувати 803 K, оскільки за більш високих температур відбувається спікання каталізатора й зниження його активності.

Залізохромові каталізатори дуже стійкі в процесі їх експлуатації протягом 4 – 5 років. Норма їх витрат становить 0,05 – 0,06 кг/т NH₃. Основною причиною їх заміни (перевантаження) є зниження механічної міцності й зменшення (здрібнювання) каталізатора, що приводить до значного зростання опору його шару. Для забезпечення стійкої роботи залізохромового каталізатора необхідно виключити можливість потрапляння на нього таких домішок як, фосфор, кремній, бор; концентрація в газі сажі та пилу не повинна бути більше 1 мг/м³, вміст солей у водяній парі й конденсаті повинен бути не більше 2,5 мг/л, а вміст кремнію та хлору – 0,1 мг/л.

В процесі відновлення каталізатора з нього виділяється сірководень. Більша частина сірки, яка міститься в каталізаторі, зв'язана в FeSO₄, що реагує з водяною парою та воднем:





У середньотемпературних залізохромових промислових каталізаторах міститься в середньому 0,3 % сірки. У процесі відновлення каталізатора ця сірка повністю виділяється в газ, і її кількості досить для того, щоб надалі здійснити отруєння низькотемпературного каталізатора. Тому після відновлення залізохромового каталізатора перш, ніж подавати газ на низькотемпературний каталізатор, сірка повинна бути вилучена з каталізатора, тобто проведено знесірчення каталізатора. Ця стадія є самостійною операцією. Знесірчення відбувається тим швидше, чим вищі температура, співвідношення "пара : газ" і об'ємна швидкість. Найефективнішим способом є збільшення співвідношення "пара : газ". З великою швидкістю процес перебігає за температури 673 К і співвідношенні "пара : газ" $\cong 3$. У цьому випадку в багатотоннажних агрегатах синтезу аміаку знесірчення можна провести за 1 – 1,5 доби. Але в дійсності це не завжди можна зробити. Температуру, як правило, установлюють на рівні 613 – 653 К, а співвідношення "пара : газ" дорівнює 1,4 – 1,5, у такому випадку процес відновлення завершується за 2 – 2,5 доби. На низькотемпературний каталізатор допускається подавати газ, який містить не більше 0,5 мг S/м³.

На Сєверодонецькому НВК Алвіго-КС виготовляється каталізатор марки СТК, який містить близько 0,05 % сірки.

Залізохромові каталізатори використовуються як у старих схемах виробництва аміаку на основі парокисневої каталітичної або високотемпературної конверсії метану, так і в сучасних багатотоннажних агрегатах, які працюють за енерготехнологічним принципом. Основні показники залізохромових каталізаторів старих і сучасних схем, наведені в табл. 3.19.

Таблиця 3.19 – Основні показники роботи залізохромових каталізаторів

Схеми	Старі агрегати	Сучасні багатотоннажні агрегати
Температура, К мінімально можлива на вході в шар каталізатора	593	593
максимально допустима в шарі каталізатора	793	793
Об'ємна швидкість, год ⁻¹	300 – 1000	2500 – 3000
Співвідношення "пара : газ"	0,4 – 1,5	0,5 – 0,7
Ступінь перетворення СО (від рівноважної), частки од.	до 0,95	0,9 – 0,98
Термін служби каталізатора, роки	1 – 6	2 – 8

Що стосується фізико-хімічних властивостей залізохромових каталізаторів, то їх пориста структура відрізняється, в основному, об'ємом пор залежно від способу їх виготовлення, а ця величина впливає на насипну масу. Чим вища пористість, тим нижча насипна маса і, таким чином, менші витрати каталізатора на завантаження реактора. Відновлені каталізатори в процесі промислової експлуатації дуже мало змінюють пористість.

У промислових умовах, коли процес конверсії СО здійснюється в дифузійній області, гальмування реакції дифузійними факторами здійснюється в порах каталізатора й змінюється залежно від температури. Але активність каталізатора залежить також від пористої структури і від розмірів гранул. За однакової пористості формованих і таблетованих каталізаторів їх активність практично не відрізняється. З підвищенням тиску в системі ступінь використання внутрішньої поверхні каталізатора зростає, що призводить до підвищення його продуктивності.

Низькотемпературні каталізатори. На сучасних установках двоступінчатої конверсії вуглецю (II) оксиду з водяною парою на другому ступені застосовують низькотемпературні каталізатори на основі міді, цинку, хрому та алюмінію оксидів, які у свій час були розроблені співробітниками ГИАПа (Росія). Випускаються вони під марками НТК-4 і НТК-8. Науково-виробнича компанія "Алвіго-КС" (м. Сєверодонецьк, Україна) випускає каталізатори НТК під марками КСО-С і СНК-2. Щодо закордонних каталізаторів, то найпоширеніші з них: С-18-1, С-18-3, С-18-НС (фірма ССІ), 52-1 (фірма ІСІ), LSK (фірма Топсе), 1960, 1962 (завод Лейна, Німеччина). У табл. 3.20 – 3.22 наведені технічні характеристики низькотемпературних каталізаторів.

Таблиця 3.20 – Технічні характеристики каталізаторів марки НТК, які випускаються НВК "Алвіго-КС"

№ п/п	Показник	КСО-С	СНК-2
1	Зовнішній вигляд	Екструдати	Таблетки
2	Розміри, мм	5 × (4 ÷ 20)	5 × 5 або 6 × 4
3	Насипна щільність, кг/дм ³	1,1 – 1,2	1,3 – 1,4
4	Механічна міцність: при роздавленні по твірній, МПа на розколюванні по діаметру, кг/мм	– ≥ 1,5	≥ 3,0 –
5	Вміст, % мас.:		
	CuO	36 – 46	35 – 45
	ZnO	23 – 33	35 – 45
	Al ₂ O ₃	≥ 17	8 – 12
6	Активність, ступінь конверсії СО за T = 453 К, %	≥ 92	≥ 92

Аналіз наведених даних показує, що до складу всіх каталізаторів низькотемпературної конверсії СО входять міді, цинку, алюмінію та хрому оксиди. У невідновленому стані каталізатор неактивний. У процесі відновлення CuO переходить у металеву мідь, яка власне і є каталізатором.

Таблиця 3.21 – Технічні характеристики каталізаторів марки НТК (Росія)

№ п/п	Показник	Марка каталізатора	
		НТК-4	НТК-8
1	Вміст (на прожарену речовину), %		
	міді (на CuO)	54,0 ± 3,0	38,0 ± 3,0
	хрому (на Cr ₂ O ₃)	14,0 ± 1,5	1,5 ± 0,5
	цинку (на ZnO)	11,0 ± 1,5	27,0 ± 2,0
	алюмінію (на Al ₂ O ₃)	19,6 ± 2,0	33,0 ± 3,0
2	Розмір гранул, мм:		
	Діаметр	5 або 6	5 або 6
	висота	5 або 6	5 або 4
3	Насипна щільність, кг/дм ³	1,5 – 1,6	1,1 – 1,4
4	Питома поверхня, м ² /г	50 – 60	70 – 80
5	Пористість, %	35 – 40	50 – 60
6	Міцність*, МПа:		
	середня	28	32
	мінімальна	17	20
7	Теплоємність (C _p) за 473 К, кДж/(кг·К)	0,712	0,712
8	Активність†. Константа швидкості реакції (K _p) за 498 К, см ³ /(г·с)	5 – 6	8 – 9
9	Об'ємна швидкість, год ⁻¹	2000 – 3000	3000 – 5000
10	Співвідношення "пара : газ"	(0,4 – 0,7) : 1	(0,3 – 0,7) : 1
11	Максимально допустима температура в шарі каталізатора, К	523	553
12	Ступінь перетворення СО (від рівноважної), %	до 95	97
13	Строк роботи каталізатора, роки	2 – 4	3 – 5

Роль стабілізуючих домішок виконують цинку, хрому і алюмінію оксиди. В процесі вибору домішок необхідно враховувати їхню здатність зв'язувати шкідливі компоненти, які містяться в газі, що дозволяє в такий спосіб захистити активний компонент каталізатора від отруєння. Подібну роль у каталізаторах

* Межа міцності в процесі стиснення по торцю.

† Активність каталізатора визначають на проточно-циркуляційній установці під атмосферним тиском і в таких умовах: склад вихідного газу, (% об.): СО – 12,5; СО₂ – 9,4; Н₂ – 55,0; N₂ – 23,1; об'ємна швидкість за сухим газом 5000 год⁻¹; співвідношення "пара : газ" 0,7 : 1; розмір зерна каталізатора 0,63 – 1,0 мм. Константу швидкості розраховують за рівнянням 1-го порядку за вуглецю (II) оксидом.

низькотемпературної конверсії СО виконує ZnO, що поглинає сполуки сірки й хлору. Невелика кількість хрому та алюмінію оксидів, крім стабілізуючої дії підвищує міцність каталізатора.

Таблиця 3.22 – Технічні характеристики низькотемпературних закордонних каталізаторів

№ п/п	Показник	Марка каталізатора		
		52-1	С- 18-1	С-18-НС
1	Насипна щільність, кг/дм ³	0,9 – 1,0	1,0 – 1,2	1,4
2	Вміст CuO, % мас.	30,0	25,0	42,0
3	Міцність, 10 ⁵ Н/м ² по торцю таблетки по твірній	360	390	300
		60	32	55
4	Пористість, %	60,0	42,0	48,5
5	Питома поверхня, м ² /г	70,0	64,0	45,0
6	Питома поверхня міді, м ² /г	32,2	13,0	–
7	Дисперсність міді після відновлення, 10 ⁻⁸ м	–	120	140
8	Стабілізуючі домішки	ZnO Al ₂ O ₃	ZnO Al ₂ O ₃	ZnO Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃
9	Активність на цілому зерні за 498 К, с ⁻¹ см ³ /(г · с)	3,0	3,5	3,6
		1,55	1,55	1,35

В процесі експлуатації низькотемпературних каталізаторів під тиском процес гальмується дифузією й проходить у глибокій внутрішньодифузійній області, внаслідок чого, ступінь використання таблетки каталізатора не перевищує 10 %. Наприклад, у табл. 3.23 наведено значення відносної активності каталізатора НТК-4 залежно від розміру його гранул і тиску процесу конверсії СО.

З даних табл. 3.23 видно, що резервом для підвищення активності каталізатора є збільшення ступеня використання таблетки, а цього можливо досягти за рахунок зміни пористої структури каталізатора, наприклад заміною таблетування формуванням або створенням таблеток нової геометричної форми з розвиненою геометричною поверхнею.

Основними властивостями низькотемпературних каталізаторів, від яких залежать показники роботи промислових реакторів, є активність, стабільність і механічна міцність. Ці властивості визначаються технологією отримання каталізатора. Але для збереження високої активності в процесі експлуатації каталізатор повинен бути правильно відновлений, оскільки від цих умов залежить його стабільність. Чим нижчою була температура, за якої

проводилося відновлення каталізатора, тим вищою буде його початкова активність, і тим довше буде триватиме його експлуатація.

Таблиця 3.23 – Відносна активність каталізатора НТК-4 за різних тисків

Розмір гранул (таблетки) каталізатора, мм	Активність за тиску	
	$1 \cdot 10^5$ Па	$30 \cdot 10^5$ Па
$1,5 \times 1,5$	1,0	1,5
5×5	0,4	1,15
8×8	0,17	0,78

Активність і стабільність низькотемпературних каталізаторів може змінюватися в процесі їх експлуатації під впливом реакційного середовища й температури, а також шкідливих домішок, які містяться в газі й водяній парі. Механічна міцність каталізатора визначається умовами його формування. На відміну від активності й стабільності, вона дуже залежить від умов збереження, транспортування й завантаження каталізатора в конвертори й може істотно знизитися ще до початку експлуатації.

Щоб уникнути руйнування каталізатора, не рекомендується кидати й катати барабани з каталізатором; в процесі завантаження каталізатора в апарати висота падіння не повинна перевищувати 1 – 1,5 м.

Отрутою для низькотемпературних каталізаторів є сполуки сірки, хлору, фосфору та кремнію. Негативно впливає на роботу каталізатора присутність у газі пилу. Отруйна дія хлору набагато сильніша, ніж сірки. За вмісту в каталізаторі 0,02 % хлору активність його знижується на 30 – 50 %.

Для нормальної роботи каталізатора регламентують вміст домішок у газі, водяній парі та конденсаті. Концентрація пилу в газі повинна бути не більше 1 мг/м^3 , у водяній парі й конденсаті – не більше $0,2 \text{ мг/м}^3$, а хлору – не більше $0,02 \text{ мг/м}^3$. Щоб уникнути потрапляння отрути на каталізатор, розроблені поглиначі каталітичних отрут, які працюють за температури 473 – 523 К і за об'ємної швидкості 10000 – 20000 год⁻¹.

Перед експлуатацією низькотемпературний каталізатор підлягає відновленню воднем. Цей процес супроводжується виділенням величезної кількості теплоти (1050 кДж/кг каталізатора). У зв'язку із цим газ-відновлювач розбавляють інертним газом (як правило азотом). Для зменшення витрат він підлягає циркуляції.

Відновлений низькотемпературний каталізатор пірофорний, тому перед вивантаженням з реактора його варто окиснити повітрям, що дозують 1 % (об.) у циркуляційний азот. Не допускається підвищення температури вище 503 К.

3.4.2 Кінетика конверсії вуглецю (II) оксиду

Швидкість цієї реакції вивчалася багатьма дослідниками. Г.Г. Щибрей, Н.М. Морозов, М.І. Тьомкін на основі механізму конверсії СО з водяною парою:



де (Z) – активна ділянка поверхні каталізатора, запропонували таке кінетичне рівняння, для реакції, яка відбувається на середньотемпературному (залізохромовому) і низькотемпературному (цинк-хромово-мідному) каталізаторах:

$$w = k \cdot \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - K_p^{-1} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{A \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{CO}_2}}, \quad (3.59)$$

де w – швидкість реакції;

k – константа швидкості прямої реакції;

K_p – константа рівноваги;

A – коефіцієнт, що залежить від температури.

За швидкість конверсії прийнято об'єм СО (см^3), що вступає в реакцію за 1 с і віднесений до 1 см^3 каталізатора. Тоді k має розмірність $\text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$.

Для залізохромових каталізаторів в інтервалі температур 673 – 773 К константу швидкості та температурний коефіцієнт можна визначити за рівняннями:

$$\lg k = \frac{34000}{4,57 \cdot T} + 10,2; \quad (3.60)$$

$$\lg A = \frac{8800}{4,57 \cdot T} + 2,32. \quad (3.61)$$

Для низькотемпературних каталізаторів в інтервалі температур 473 – 573 К константу швидкості та температурний коефіцієнт можна визначити за рівняннями:

$$\lg k = \frac{8250}{4,57 \cdot T} + 4,75; \quad (3.62)$$

$$\lg A = \frac{4695}{4,57 \cdot T} + 1,93. \quad (3.63)$$

Каталізатор також може прискорювати окисно-відновні реакції, якщо адсорбовані на поверхні речовини реагують між собою. У цьому випадку механізм конверсії описується такими реакціями:



Згідно із цим механізмом, якщо лімітуючою стадією є реакція (3.66), кінетичне рівняння має такий вигляд:

$$w = \frac{k_1 \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5}}{P^{0,5} \cdot (1 + k_2 \cdot P_{\text{CO}} + k_3 \cdot P_{\text{CO}_2})} \cdot \left(1 - \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{K_p \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}} \right), \quad (3.69)$$

де K_p – константа рівноваги реакції;

P – тиск, за яким здійснюється реакція;

P_{CO} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{CO_2} , P_{H_2} – відповідні парціальні тиски компонентів;

k_1 , k_2 , k_3 – рівноважні константи відповідних стадій.

Під керівництвом академіка В.І. Атрощенко в процесі дослідження реакції конверсії СО на залізохромовому каталізаторі за тисків до 10,0 МПа було отримано таке кінетичне рівняння:

$$-\frac{dP_{\text{CO}}}{d\tau} = k \cdot \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}^r} \cdot M(\alpha), \quad (3.70)$$

де k – константа швидкості реакції;

P_{CO} , P_{CO_2} – парціальні тиски відповідних компонентів;

r – порядок реакції за CO_2 , що залежить від температури й визначається емпіричним рівнянням $r_{\text{CO}_2} = 21,45 \cdot 10^3 \cdot T^{-1,785}$;

$M(\alpha)$ – множник, що враховує протікання зворотної реакції, його обчислюють за формулою $M(\alpha) = 1 - \frac{K_1}{K_2}$;

K_1 – константа рівноваги реакції;

K_2 – константа того ж виду, що і константа рівноваги, але тільки у рівняння для її визначення підставляють не рівноважні, а поточні концентрації компонентів.

Константу швидкості реакції залежно від температури в кінетичній області розраховують за рівнянням:

$$k = 4,95 \cdot 10^7 \cdot e^{\left(\frac{-86000}{R \cdot T}\right)}. \quad (3.71)$$

У досить широких інтервалах, у тому числі тих, які включають умови промислової експлуатації каталізаторів або якщо конверсію проводити на цинк-хромовому каталізаторі, швидкість реакції задовільно описується рівнянням 1-го порядку за вуглецю (II) оксидом:

$$w = k \cdot P_{CO}. \quad (3.72)$$

Що стосується інших кінетичних рівнянь для розрахунку швидкості даної реакції на низькотемпературному каталізаторі, то слід відзначити рівняння, яке було отримано Т.А. Семеновою (ГИАП, м. Москва, Росія) з колегами:

$$w = k \cdot P_{CO} \left(1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \right). \quad (3.73)$$

3.4.3 Апаратура, що застосовується на стадії конверсії CO

Відомі такі конвертори вуглецю (II) оксиду: шахтні, поличні та з радіальним ходом газу.

Поличні реактори. В апаратах цього типу каталізатор розміщують шарами на полицях, розміщених у циліндричному корпусі. Поличні реактори досить чутливі до якості каталізатора, що завантажується, тому що каталізатор який поставляється, зазвичай містить пил і зруйновані гранули. Це збільшує гідравлічний опір каталізатора, пил, накопичуючись у його шарах, підсилює нерівномірність розподілу парогазового потоку й у такий спосіб погіршує технічні показники роботи каталізатора (термін служби, ступінь конверсії та ін.). Серйозною проблемою поличних реакторів є забезпечення рівномірного розподілу парогазового потоку по перерізу апарата.

Радіальні реактори. У радіальних реакторах каталізатор розташовується в корзинах, утворених коаксіально розташованими центральною трубою й зовнішньою обичайкою, робочі поверхні яких перфоровані й покриті сіткою з

боку каталізатора. Між корпусом реактора й зовнішньою обичайкою каталізаторної корзини утворюється кільцевий канал, яким виводяться продукти реакції або вводиться сировина. Ефективність роботи радіального реактора залежить від розподілу потоку сировини на висоті шару каталізатора. Однією з переваг радіального реактора є малий гідравлічний опір, що дозволяє використовувати дрібнозернисті каталізатори й досягти високих об'ємних швидкостей.

Горизонтальні реактори. Ці реактори є компромісним рішенням між поличними і радіальними реакторами. Вони займають проміжне місце за гідравлічним опором й ступенем корисного використання об'єму реактора. Перевагою горизонтальних реакторів є можливість використання коротких шарів каталізатора, для яких вимоги до міцності гранул менш жорсткі.

3.5 Очищення природних і технологічних газів

Природний, попутний газ та газ нафтопереробки, які використовуються в якості вуглеводневої сировини для одержання водню і синтез-газу, містять у своєму складі важкі вуглеводні, інертні та шкідливі домішки, які можуть завуглецьовувати і отруювати каталізатор, знижувати ступінь перероблення, забруднювати навколишнє середовище і викликати корозію устаткування. У технологічних газах, крім отруйних і забруднюючих домішок, завжди перебувають продукти, що утворюються за основними реакціями (вуглецю оксиди й водяна пара). Тому для забезпечення ефективної роботи каталізаторів і технологічного обладнання шкідливі домішки видаляють або перетворюють в інертні газу й виділяють вуглецю (IV) оксид для виробництва карбаміду та карбонатних солей. Загальний технологічний підхід до процесів очищення можна розділити на три методи:

1. Абсорбційний метод – заснований на різній розчинності газів у рідинах і в більшості випадків супроводжується хімічною реакцією газу з хемосорбційним розчином, оскільки фізична абсорбція газів у рідинах близька до процесів абсорбції з утворенням слабких хімічних зв'язків. Умови проведення абсорбційного очищення звичайно характеризуються підвищеним тиском і зниженими температурами. Технологія абсорбційного методу являє собою замкнутий цикл із безупинно циркулюючим рідким абсорбентом, що поглинає домішки в абсорбері й виділяє їх у регенераторі, відновлюючи свою поглинальну здатність. Стадія регенерації розчину здійснюється за зниженого тиску і підвищеної температури.

2. Адсорбційний метод заснований на селективному вилученні домішок твердими поглиначами – адсорбентами. Поглинальна здатність твердої речовини залежить від хімічного стану поверхні сорбенту, його пористості, властивостей домішок, що поглинаються, температури, тиску. Залежно від повноти хімічної взаємодії й умов проведення процесу в адсорбційному методі може найбільше яскраво проявлятися фізична адсорбція з наступною капілярною конденсацією або хемосорбція. Фізична адсорбція спостерігається за звичайної або низької температури, хемосорбція – за підвищеної.

Використання твердих адсорбентів найбільш ефективно за невеликих концентрацій домішок у газах. У промисловості широко розповсюджений періодичний процес адсорбції, коли газ продувають через нерухомий шар гранульованого адсорбенту, а потім, після втрати адсорбційної здатності, поглинач замінюють або регенерують. Регенерацію без вивантаження з реакційного апарата здійснюють тільки у випадку використання поглиначів, що фізично адсорбують домішки, які в процесі оброблення гарячим інертним газом або паром можна віддути.

3. Каталітичний метод очищення заснований на переробленні шкідливих домішок в інертні речовини або сполуки, які добре поглинаються на наступних стадіях абсорбційного або адсорбційного очищення. Для цього, речовина, що видаляється, повинна хімічно прореагувати на поверхні каталізатора з компонентами, що містяться в газі, який очищується, або з речовинами, що додаються спеціально в суміш. Склад твердої речовини каталізатора в процесі очищення не змінюється і всі реакції, що протікають на його поверхні, підпорядковуються загальним закономірностям гетерогенно-каталітичних процесів. Так само як і адсорбційні способи очищення, каталітичний метод високоефективний в процесі перероблення невеликих концентрацій компонента, що видаляється, вміст якого після очищення знижується на кілька порядків. Практичну оцінку активності каталізаторів очищення здійснюють за кількістю домішок, що переробляються, одиницею об'єму каталізатора або за максимально припустимій об'ємній швидкості, за якої забезпечується необхідний ступінь перетворення. Каталітичне знешкодження домішок у промислових умовах проводять за підвищених температури і тиску.

Крім основних технологічних методів очищення газів від домішок, застосовують і фізичні способи розподілу газів – це криогенна техніка, різні види магнітної й термічної дифузії, а також напівпроникні перегородки й розподільні мембрани.

Ступінь очищення газів обумовлюється технологічними вимогами і в кожному конкретному випадку кваліфікується як грубе, середнє і тонке. Для досягнення високих ступенів очищення майже завжди використовують два й більше ступеня очищення, які можуть відрізнятися способом ведення процесу. Ефективність і економічна доцільність способу визначається також технологічними особливостями, вимогами до якості синтез-газу за максимального виходу цільового продукту.

3.5.1 Очищення природних газів від сполук сірки

Вуглеводневі гази різних родовищ, крім сірководню H_2S , можуть містити сірковуглець CS_2 , вуглецю сірководоксид COS , тіофен C_4H_4S і меркаптани RSH . Загальна кількість сірчистих домішок коливається від 0 до 1000 мг/нм^3 (у перерахунку на сірку). За відсутності або за незначного вмісту сполук сірки природні гази одоризують, тобто додають в них під час транспортування домішки, що пахнуть (одоранти). Звичайно одорантом служить суміш 95 %

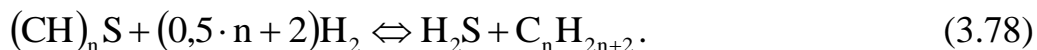
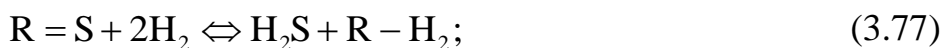
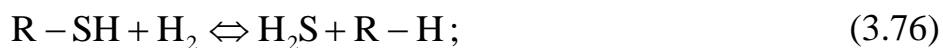
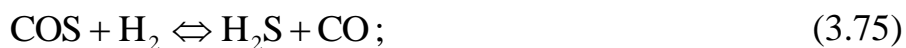
етилмеркаптану C_2H_5SH і 5 % дисульфїду $(C_2H_5S)_2$, сумарний вміст яких не перевищує 16 мг/нм^3 .

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

Очищення природних газів від сірководню, меркаптанів і сірковуглецю не викликає великих труднощів, так як за підвищених температур ($520 - 690 \text{ K}$) ці домішки добре адсорбуються на твердих поглиначах, одержаних на основі цинку оксиду. Виділення органічних сполук сірки здійснюється важче і для тонкого очищення процес необхідно проводити в декілька стадій.

Відомо безліч різних методів очищення газів від органічної сірки. До них відносяться: хемосорбція цинку оксидом з попереднім гідруванням на кобальт-молібденових каталізаторах; адсорбція на синтетичних цеолітах; абсорбція рідкими поглиначами, тощо. Очищення за першим методом ведуть за підвищеної температури, за другим і третім – за температури навколишнього середовища.

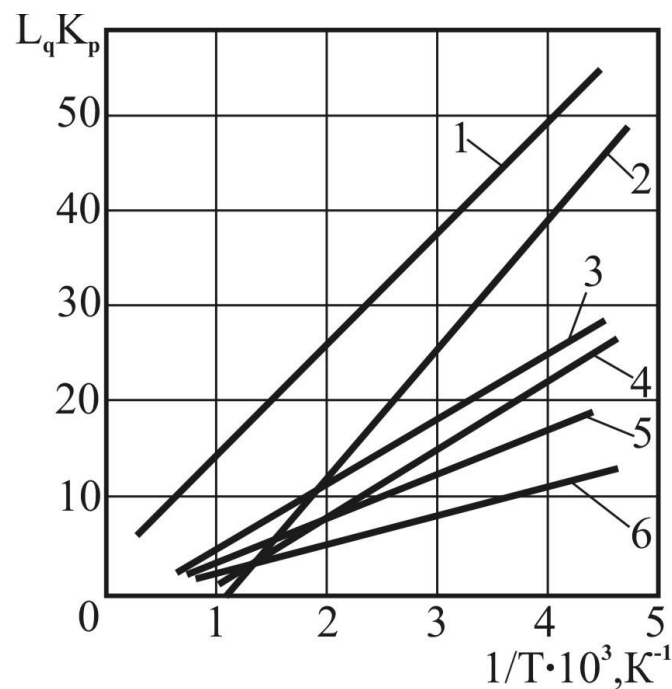
Присутні в газоподібних вуглеводнях домішки органічної сірки у вигляді COS , CS_2 або меркаптанів можуть поглинатися активованим вугіллям або цинку оксидом з високорозвиненою питомою поверхнею. Однак при цьому можна одержати очищений газ з вмістом сірки $0,5 \text{ мг/нм}^3$. Тому сполуки сірки, що знаходяться у природному газі у вигляді меркаптанів, сульфїдів, тіофірів і т.п., перед хемосорбційним поглинанням необхідно піддавати каталітичному гідруванню за реакціями:



Каталітичні реакції гідрування сірчистих домішок проводять з метою утворення сірководню й органічних сполук, які не містять сірки й можуть у подальшому переробленні використовуватися як вуглеводнева сировина. Термодинамічний аналіз основних реакцій гідрування (рис. 3.4) показує, що вони протікають майже на 100 % у широкому інтервалі температур. Найбільш складне утворення сірководню в процесі гідрування тіофенів.

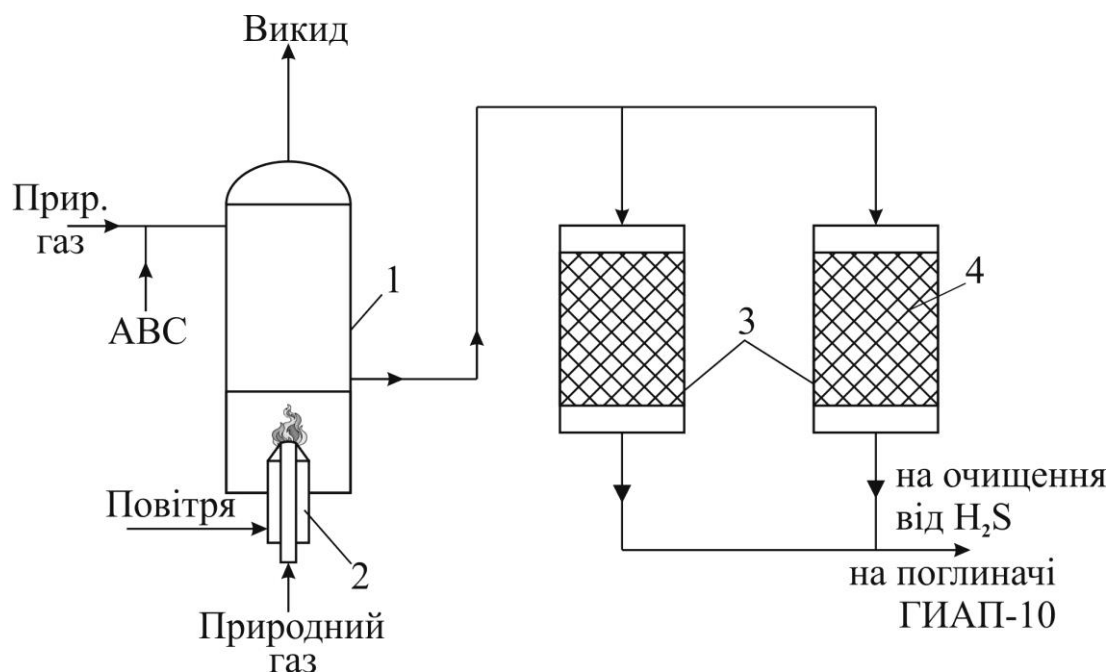
Процес гідрування сіркоорганічних домішок (рис. 3.5) здійснюється внаслідок додавання в природний газ водню або азотоводневої суміші в кількості 3 – 10 %. Концентрація NH_3 у суміші природного газу з АВС повинна не перевищувати 0,1 %. Найбільш ефективними є кобальт-молібденові (50 % CoO , 15 % MoO_3) і нікель-молібденові (10 % NiO , 15 % MoO_3) каталізатори, що нанесені на алюмінію оксид. Оптимальна температура для цих каталізаторів 423 – 573 К.

Відповідно до схеми (рис. 3.5) у підігрівачі газової суміші 1 газ підігрівається за рахунок згоряння природного газу в ежекційному пальнику 2, куди подається природний газ і повітря. Утворюється факел і йде процес горіння. Димові гази проходять через трубний простір 1 і йдуть на викид. Газ, прогрітий у міжтрубному просторі 1 до температури $t = 250\text{ }^\circ\text{C}$, надходить паралельно в апарати 3 з нікель-молібденовим каталізатором, де відбувається гідрування – перетворення органічних сірчистих сполук у H_2S і вуглеводні.



1 – диметилсульфід; 2 – тіофен; 3 – діетилсульфід; 4 – тетрагідротіофен; 5 – метилмеркаптан; 6 – фенілмеркаптан.

Рис. 3.4 – Залежність констант рівноваги основних реакцій гідрування сіркоорганічних сполук від температури

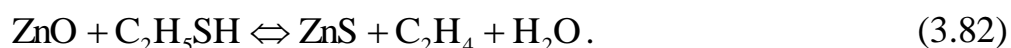
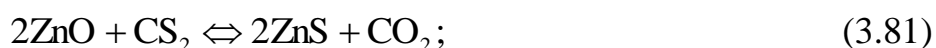


1 – підігрівач газової суміші; 2 – пальник природного газу; 3 – апарати для гідрування; 4 – каталізатор гідрування.

Рис. 3.5 – Схема каталітичного гідрування органічних сполук сірки

Температуру процесу гідрування необхідно підтримувати штучно, тому що реакції з малою кількістю домішок у газі не впливають на температуру газової суміші.

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



Взаємодія сірчистих сполук з цинку оксидом практично незворотна, тому існує можливість повного очищення газу від цих домішок. Цинку сульфід, що утворюється, як і цинку оксид, у відновлюючому середовищі стабільний, за температури до 1070 К термічна дисоціація та відновлення їх не спостерігається.

Широке промислове застосування мають два типи сіркопоглиначів на основі цинку оксиду: ГИАП-10, що містить тільки цинку оксид; ГИАП-10-2, до складу якого, крім цинку оксиду, входить до 10 % (мас.) міді (II) оксиду.

Додавання 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 $\sim 1000 \text{ год}^{-1}$ і сіркоємність – не менш 15 % (мас.) загальної маси сорбенту. Для більш повного використання поглинача очищення проводять у двох послідовно працюючих апаратах (рис. 3.6).

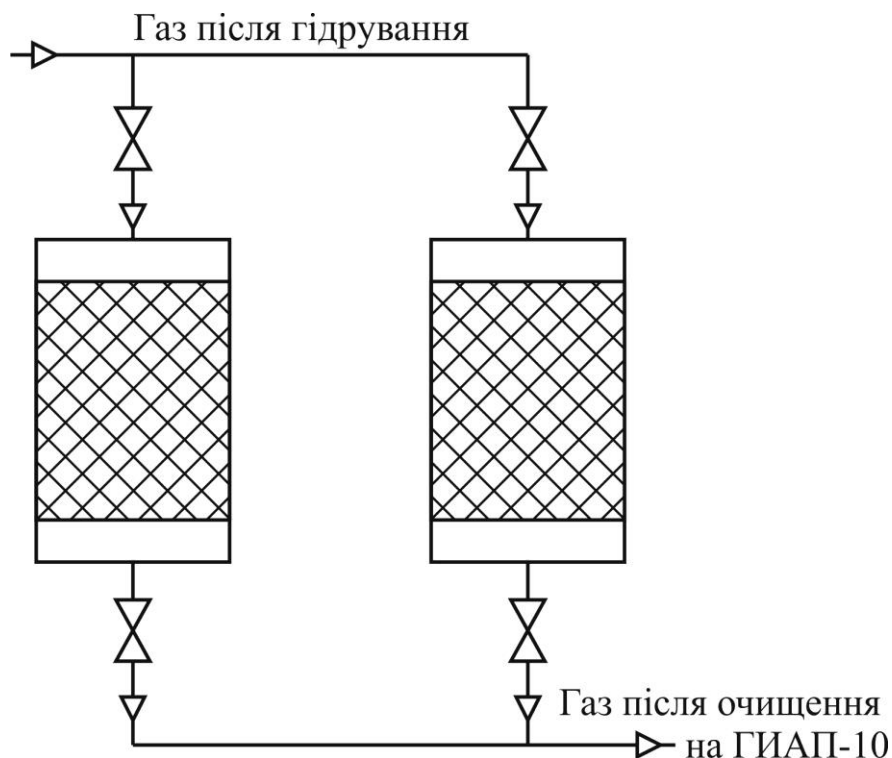


Рис. 3.6 – Спрощена схема відділення адсорбції на поглиначі ГИАП-10

Все більше практичне значення знаходять адсорбційні способи очищення з використанням цеолітів. Метод адсорбції домішок на синтетичних цеолітах ґрунтується на зворотній сорбції сполук сірки з газу з наступною регенерацією поглиначів пропусканням пари, повітря, очищеного газу або інших агентів за підвищеної температури (420 – 620 К).

Висока ефективність очищення газу від сіркоорганічних сполук досягається завдяки використанню рідкого реагенту N-метилпіролідону під тиском 0,7 – 7,0 МПа і за температури 300 – 310 К. Відпрацьований абсорбент регенерують, знижуючи тиск до 0,1 – 0,3 МПа та обробляючи парою за температури 380 – 420 К.

3.5.2 Очищення технологічних газів від кисневмісних сполук

Технологічні гази після риформінгу природного газу і парової конверсії вуглецю (II) оксиду використовуються для синтезу аміаку й спиртів. Кисеньвмісні сполуки (H_2O , CO , CO_2 і O_2) у синтез-газі діють на каталізатори синтезу аміаку як отрута, знижуючи їх продуктивність. Допустимий вміст різних кисневмісних домішок в азотоводневій суміші, що направляється на

синтез аміаку, не повинен перевищувати 0,002 % (об.), хоча кількість окремих компонентів може коливатися.

Технологічний газ перед очищенням містить у своєму складі 15 – 30 % CO_2 і 0,3 – 4,0 % CO ; кисень після парової конверсії вуглецю (II) оксиду повністю відсутній, а водяна пара конденсується під час охолодження.

Тому наступною стадією технологічного процесу є очищення газу від CO і CO_2 . Для очищення газу від цих сполук застосовуються як фізичні, так і хімічні методи. Фізичні методи очищення від вуглецю (IV) оксиду засновані на підвищеній розчинності його в рідинах або на конденсації CO_2 під час помірною охолодження. Вуглецю (II) оксид виділяється фізичним способом в процесі глибокого охолодження газу і під час промивання його рідким азотом.

Класифікацію хімічних способів очищення технологічних газів від вуглецю оксидів наведено в табл. 3.24.

Більшість хімічних методів засновано на абсорбції домішок розчинами хімічних реагентів, а у випадку тонкого очищення – на каталітичному відновленні їх H_2 до CH_4 . Майже всі способи видалення CO_2 дають можливість одержати CO_2 як побічний продукт, що використовується у виробництві карбаміду.

Абсорбційні методи очищення є циклічними процесами. На стадії абсорбції CO_2 поглинається розчинником і газ направляється на подальше перероблення. Насичений за вуглецю (IV) оксидом розчин подається на регенерацію, що здійснюється або зменшенням тиску, або нагріванням розчину, або й тим і іншим одночасно.

У сучасній технології перероблення природного газу очищення від вуглецю (IV) оксиду з використанням аміноспиртів посідає перше місце в загальній кількості промислових способів. Розчини, що застосовують, містять етанольні аміносполуки – моноетаноламін ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) NH_2 (МЕА), діетаноламін ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) $_2\text{NH}$ (ДЕА) і триетаноламін ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) $_3\text{N}$ (ТЕА). МЕА має більшу основність й тому застосовується для очищення газів від кислих домішок. ДЕА меншою мірою, ніж МЕА, поглинає CO_2 , однак його використовують в процесі очищення гарячими лужними розчинами, тому що парціальний тиск ДЕА над розчинами на порядок нижчий від тиску МЕА. Завдяки цьому технологічні втрати адсорбенту також значно знижуються.

В технології вилучення вуглецю (IV) оксиду з конвертованого газу застосовують 12 – 20 % розчини МЕА. Парціальний тиск вуглецю (IV) оксиду в очищеному газі і температура абсорбції залежать від концентрації розчину МЕА. Сучасні установки працюють під тиском до 2,76 МПа та за температури 308 – 320 К.

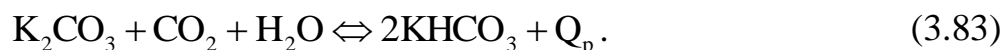
Відпрацьовані розчини аміноспиртів регенерують підвищуючи температуру до кипіння розчину. Найбільший ефект регенерації досягається за тиску 0,138 – 0,246 МПа, коли теплота десорбції газів вище теплоти випаровування розчинника. При цьому відбувається повна регенерація розчину за менших витрат теплоти.

Таблиця 3.24 – Класифікація промислових способів очищення технологічних газів від кисневмісних домішок

Очищення від CO ₂			Очищення від CO		
Спосіб	Продукти після очищення	Газ для очищення	Спосіб	Продукти після очищення	Газ для очищення
Абсорбційні методи					
Поглинання розчинами аміноспиртів	CO ₂	Конвертований газ під тиском 0,16 – 2,96 МПа з вмістом CO ₂ до 30 % (об.)	Поглинання мідно-аміачними розчинами	CO з домішками інших газів	Синтез-газ під тиском 11,85 – 31,59 МПа з вмістом CO до 6 % (об.)
Поглинання карбонатним розчином	CO ₂	Те ж саме	Промивання рідким азотом	CO, N ₂	Синтез-газ під тиском 1,48 – 1,97 МПа з вмістом CO до 6 % (об.)
Поглинання розчинами лугів	NaHCO ₃ , NH ₄ HCO ₃	Синтез-газ під тиском 0,16 – 2,9 МПа з вмістом CO ₂ н/б 0,3 % (об.)	–	–	–
Промивання органічними розчинниками	CO ₂	Конвертований газ під тиском 1,97 – 3,95 МПа за T = 253 – 233 К з вмістом CO ₂ до 30 % (об.)	–	–	–
Промивання водою	CO ₂	Конвертований газ під тиском 1,48 – 3,16 МПа з будь-яким вмістом CO ₂	–	–	–
Каталітичні методи					
Відновлення воднем (метанування)	CH ₄ , H ₂ O	Синтез-газ під тиском 2,76–31,59 МПа з вмістом CO ₂ н/б 0,6 % (об.)	Відновлення воднем (метанування)	CH ₄ , H ₂ O	Синтез-газ під тиском 2,76 – 31,59 МПа з вмістом CO н/б 0,5 % (об.)

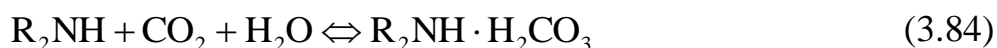
Ефективність процесу абсорбції CO₂ карбонатними розчинами залежить від температури, парціальних тисків вуглецю (IV) оксиду і водяної пари над розчином, складу й концентрації активуючих добавок, а також від основності розчину. Підвищення температури абсорбції, хоча й приводить до зменшення поглинальної здатності розчину, однак збільшує розчинність карбонатних солей у воді й швидкість абсорбції.

Основна хімічна реакція в процесі очищення гарячим розчином поташу:

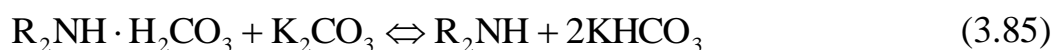


Оборотність реакції дозволяє проводити регенерацію. Пряма реакція відповідає процесу очищення, а зворотна – регенерації. Процес очищення полягає в перетворенні в розчині середньої солі K_2CO_3 у кислу сіль KHCO_3 .

Для поліпшення гарячого поташного очищення вводять деяку кількість діетаноламіна (ДЕА) R_2NH , тому що його парціальний тиск над розчином на порядок нижче в порівнянні з МЕА. Завдяки цьому значно знижуються технологічні втрати реагенту ДЕА. Використання ДЕА трохи змінює хід очищення і його механізм. Спочатку ДЕА в розчині взаємодіє з вуглецю (IV) оксидом з газової фази за реакцією:



Потім утворена сполука $\text{R}_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$ вступає в реакцію з калію карбонатом утворюючи ДЕА й калію гідрокарбонат за реакцією:

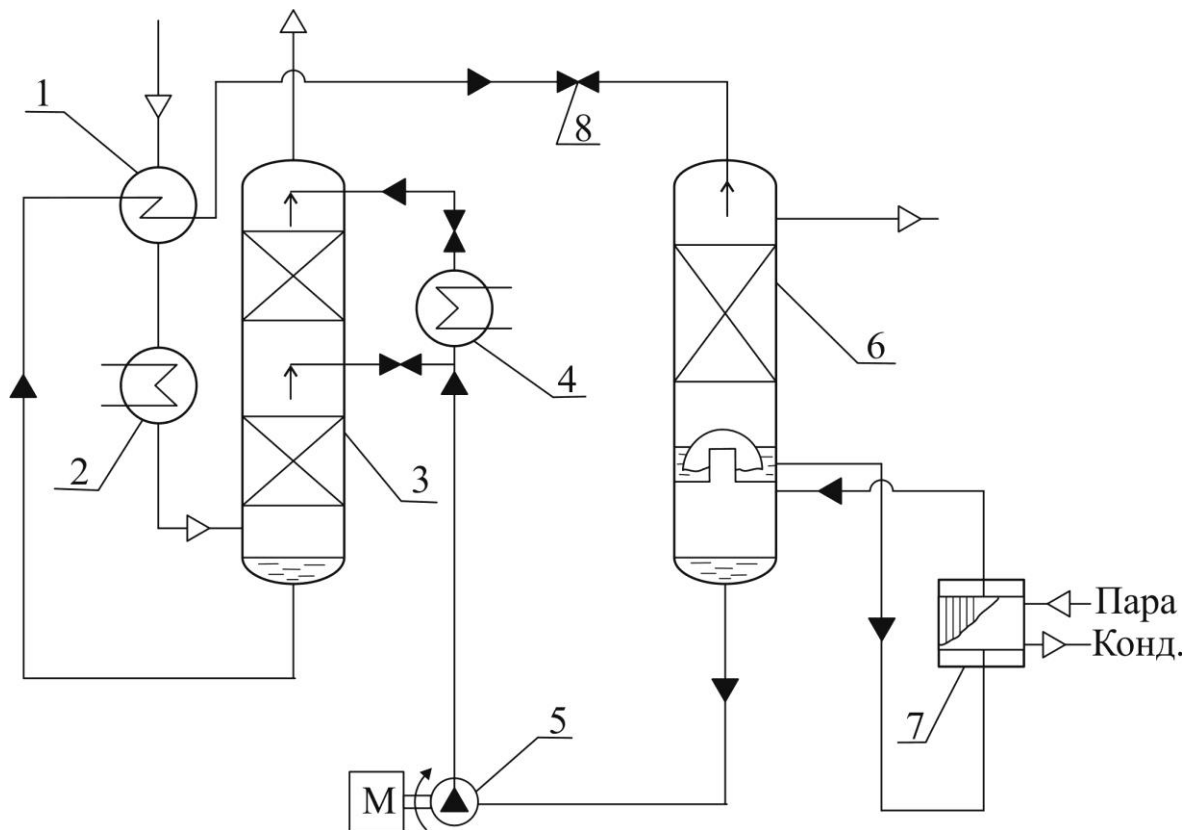


У промисловості існують різні модифікації цього процесу, основними відмінностями яких є різні активатори, температура й концентрація розчинів. Найбільше застосування одержав метод очищення гарячим розчином поташу за тиску 2,56 – 3,5 МПа й концентрації K_2CO_3 25 – 30 % (мас.). В якості активатора додають не менше 2 % ДЕА, антикорозійного інгібітору – 0,5 % (мас.) V_2O_5 . Температуру в процесі абсорбції підвищують до 360 – 380 К, температуру регенерації в кубовій частині підтримують не нижче 390 К. Процес регенерації проходить за тиску $P = 0,1$ МПа й за температури $T = T_{\text{кип}}$.

Технологічна схема гарячого поташного очищення показана на рис. 3.7.

Газ подається на очищення після стискання за температури 423 К. У рекуперативному теплообміннику 1 газ частково охолоджується, потім його температура регулюється до 373 К, далі газ надходить в абсорбер 3, що зрошується регенеруючим розчином. Насадка в абсорбері розташована у два шари. Більша частина розчину подається на нижній шар, менша частина розчину з температурою на 10 К вище подається на верхній шар абсорберу. Розчин і газ в абсорбері рухаються протитоком. Угорі з абсорберу виходить очищений газ зі вмістом вуглецю (IV) оксиду 0,05 % (об.). На цьому процес очищення закінчується і починається процес регенерації.

Відпрацьований розчин стікає знизу абсорбера 3, проходить теплообмінник 1, де нагрівається до температури кипіння, потім проходить через дросель-вентиль 8, в результаті чого тиск знижується до 0,1 МПа. Після цього розчин подається зверху скрубера (регенератора) 6 на зрошення насадки з кілець Рашига; знизу в скрубера подається гаряча водяна пара. На насадці починається процес регенерації. Далі розчин після проходження насадки збирається на ковпачковій тарілці, звідки подається в трубки кип'ятильника 7.



1 – рекуперативний теплообмінник, 2, 4 – водяні холодильники, 3 – абсорбер очищення, 5 – відцентровий насос, 6 – регенератор розчину, 7 – виносний кип'ятильник, 8 – дросель-вентиль.

Рис. 3.7 – Схема гарячого поташного очищення від вуглецю (IV) оксиду

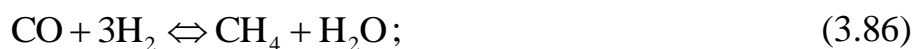
У кип'ятильнику 7 розчин закипає за $P = 0,1$ МПа. Далі попадає вниз регенератора 6. В процесі кипіння розчину в трубках кип'ятильника 7 триває повне розкладання калію гідрокарбонату. У трубках кип'ятильника 7 утворюється паро-газо-рідинна система. Ця суміш надходить у нижню частину регенератора. Тут відбувається відділення рідкої фази від парогазової. Рідина збирається внизу скрубера, а парогазова суміш через ковпачковий пристрій барботує у верхню частину колони. Пара, що виділилася з розчину, після відділення від рідини, піднімається по колоні знизу нагору й контактує з розчином. Розчини насосом 5 подаються в абсорбер 3.

У даний час замість дросель-вентиля 8 встановлюють турбіну, що дозволяє економити до 40 % енергії в процесі зниження тиску.

Після очищення газу розчинами МЕА або поташу конвертований газ містить у своєму складі 0,03 – 0,05 % вуглецю (IV) оксиду, що вимагає проведення більш тонкого очищення газів. Крім того, в процесі абсорбційного очищення від CO_2 майже не видаляється вуглецю (II) оксид, вміст якого в технологічних газах може становити 0,3 – 4,0 % (об.). Для виділення CO із газів застосовують мідно-аміачні розчини. У сучасних технологічних схемах одержання синтез-газу мідно-аміачне очищення конвертованого газу від CO не передбачено, оскільки застосовується низькотемпературна парова конверсія

вуглецю (II) оксиду, після якої вміст CO знижується до 0,3 – 0,6 % (об.). У результаті сумарна кількість кисневмісних сполук (CO₂ + CO) не перевищує 1,5 % (об.) і їх перероблення здійснюється каталітичним методом.

Процес каталітичного очищення газу від кисневмісних сполук ґрунтується на їх гідруванні з утворенням метану як інертної домішки і перебігає за реакціями:



Обидві реакції оборотні, однак під час протікання в бік утворення кінцевих продуктів є екзотермічними, тому відповідно до термодинаміки, проходять у певних межах температур. В інтервалі температур до 673 К реакції можна вважати практично необоротними й такими, що протікають із повним переробленням вуглецю оксидів. При цьому теоретично можливе виділення теплоти після гідрування 1 % (об.) (CO + CO₂) здатне підвищити температуру в зоні реакції на 70 – 80 К.

З рівняння рівноваги реакції (3.86) можна визначити рівноважний парціальний тиск CO у газі за рівнянням:

$$P_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_p \cdot P_{\text{H}_2}^3}, \quad (3.88)$$

де P_{CH_4} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{H_2} , P_{CO} – парціальні тиски метану, пари води, водню, вуглецю (II) оксиду;

K_p – константа рівноваги реакції.

Рівноважна концентрація CO різко збільшується внаслідок підвищення концентрації CO у вихідній газовій суміші й зменшується з підвищенням тиску. На кінетику протікання процесу найбільшого впливу, крім температури й тиску, виявляють каталізатори.

Найбільше поширення в промисловому очищенні одержали нікелеві каталізатори на термостійкій основі (алюмінію, магнію та кремнію оксиди). Активний стан каталізаторів гідрування досягається після активації у відновлювальному середовищі. Експлуатаційна здатність каталізаторної системи цього типу така, що після відновлення каталізатор може працювати за температури 523 – 673 К, тиску до 29,6 МПа й за об'ємної швидкості 6000 – 20000 год⁻¹.

Дослідження механізму гідрування вуглецю оксидів привели до висновку, що проміжні сполуки на поверхні каталізатора можуть виконувати роль фенольного комплексу формальдегіду. На хід процесу впливають дифузійні фактори, тому що все перероблення вуглецю оксидів протікає на межі рівноважних перетворень.

Каталізатори гідрування застосовуються у вигляді таблеток, вони не вимагають регенерації, строк їх служби від одного до декількох років.

Після каталітичного очищення синтез-газ відповідає всім технологічним вимогам і може бути використаний для синтезу аміаку.

В останні роки в процесах виробництва водню і різних синтез-газів для очищення початкових сумішей від домішок та їх розділення застосовують різні полімерні мембрани, молекулярні сита тощо, які значно спрощують технологічні схеми і підвищують економічну ефективність процесів.

3.6 Технологічні схеми й апарати виробництва синтез-газу

Із середини 60-х років почали впроваджуватися установки нового типу – великої одиничної потужності за енерготехнологічною схемою з використанням відцентрових компресорів. Найбільші агрегати досягали потужності 600 т/добу. В 70-х роках з'явилися агрегати потужністю 1800 – 2700 т/добу.

Найбільш економічною сировиною для виробництва аміаку є вуглеводні, у значній мірі природний газ.

Залежно від застосовуваного тиску азотоводневої суміші відомі наступні системи синтезу аміаку:

1. Системи, що працюють за низьких тисків (9 – 19 МПа).
2. Системи, що працюють за середніх тисків (27 – 31 МПа).
3. Системи, що працюють за високих тисків (44 – 98 МПа).

Установки синтезу аміаку, що працюють за низьких тисків, апаратурно громіздкі, вимагають додаткових витрат електроенергії на процес конденсації аміаку з аміачно-азотоводневої суміші, тому не знайшли широкого застосування.

Установки синтезу аміаку, що працюють за високих тисків, також не одержали широкого поширення, оскільки вимагають складного конструктивного оформлення застосовуваної апаратури.

Найбільше поширення одержали установки, що працюють за середніх тисків.

У теперішній час для виробництва синтетичного аміаку в промисловості застосовують наступні агрегати:

1. Високопродуктивні установки потужністю 1360 і 600 т/добу з використанням сіркоочищення природного газу, двоступінчастої каталітичної конверсії вуглеводнів, двоступінчастої конверсії вуглецю (II) оксиду, очищення конвертованого газу від вуглецю (IV) оксиду розчином МЕА або гарячим розчином поташу, видаленням залишкових вуглецю оксидів каталітичним гідруванням, компресією й синтезом аміаку.

2. Малопродуктивні установки потужністю 150 і 300 т/добу з використанням парокиснеповітряної конверсії природного газу за низького тиску й парокисневої конверсії природного газу під тиском 2 МПа.

Найбільш поширена в промисловості технологічна схема виробництва аміаку, за якою процес здійснюється без застосування дорогого кисню. Сучасне

аміачне виробництво розглядається як енерготехнологічний комплекс. У технологічних схемах для виробництва 1 т аміаку необхідно витратити 35,6 – 37,7 кДж енергії, ККД установки становить 50 %.

Аміачні установки продуктивністю 1360 т/добу використовують теплові відходи, еквівалентні паровим установкам потужністю 300 – 400 т/год, і мають у своєму складі кілька парових турбін потужністю від 5 до 40 МВт. Технологічна схема таких агрегатів характеризується глибокою рекуперацією теплоти екзотермічних стадій процесу. Низькопотенційна теплота конвертованої парогазової суміші, відпарної пари розгонки конденсату використовується для одержання низьких температур на різних рівнях, а також для підігрівання живильної води котлів. Високотенційна теплота технологічного газу, димових газів трубчастої печі використовується для одержання пари ($P = 10,2$ МПа, $T = 745$ К), необхідної для парової турбіни турбокомпресора, що стискає азотоводневу суміш до тиску 32 МПа. Пара, що відбирається із протитискової турбіни турбокомпресора азотоводневої суміші, використовується для технологічних цілей, для парових турбін, компресорів природного газу й повітря, димососів і ряду відцентрових насосів.

Нові схеми виробництва аміаку включають п'ять каталітичних стадій, у яких застосовуються 8 різних каталізаторів. У зв'язку із цим показники роботи агрегатів багато в чому обумовлені властивостями і якістю застосовуваних каталізаторів.

3.6.1 Технологічна схема одержання синтез-газу в агрегаті синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу NH_3

Природний газ, що містить не більше 56 мг/м³ сполук сірки (у перерахунку на сірку), з магістрального трубопроводу надходить на виробництво аміаку під тиском 0,5 – 0,9 МПа й розподіляється на два потоки: для технологічного процесу й для спалювання.

Для гідрування сіркоорганічних сполук у технологічний потік природного газу подається азотоводнева суміш у такій кількості, щоб забезпечити вміст водню в газовій суміші перед сіркоочищенням на рівні 10 % (об.).

Природний газ, змішаний з азотоводневою сумішшю (АВС), надходить на відцентровий компресор 1 (рис. 3.8), у якому стискається до 4,1 – 4,5 МПа. Потім газова суміш перед надходженням на сіркоочищення нагрівається у вогневому підігрівачі 2 до температури 670 К димовими газами, які утворюються в процесі спалювання природного газу. Після вогневого підігрівача газова суміш проходить реактор гідрування сіркоорганічних сполук 3, що завантажений алюмо-кобальт-молібденовим або алюмо-нікель-молібденовим каталізатором, і потім послідовно проходить два сіркоочищувальних апарати 4 для поглинання сполук сірки, завантажених цинку оксидом. Якщо поглинач насичується сіркою, його замінюють свіжим, не зупиняючи агрегат.

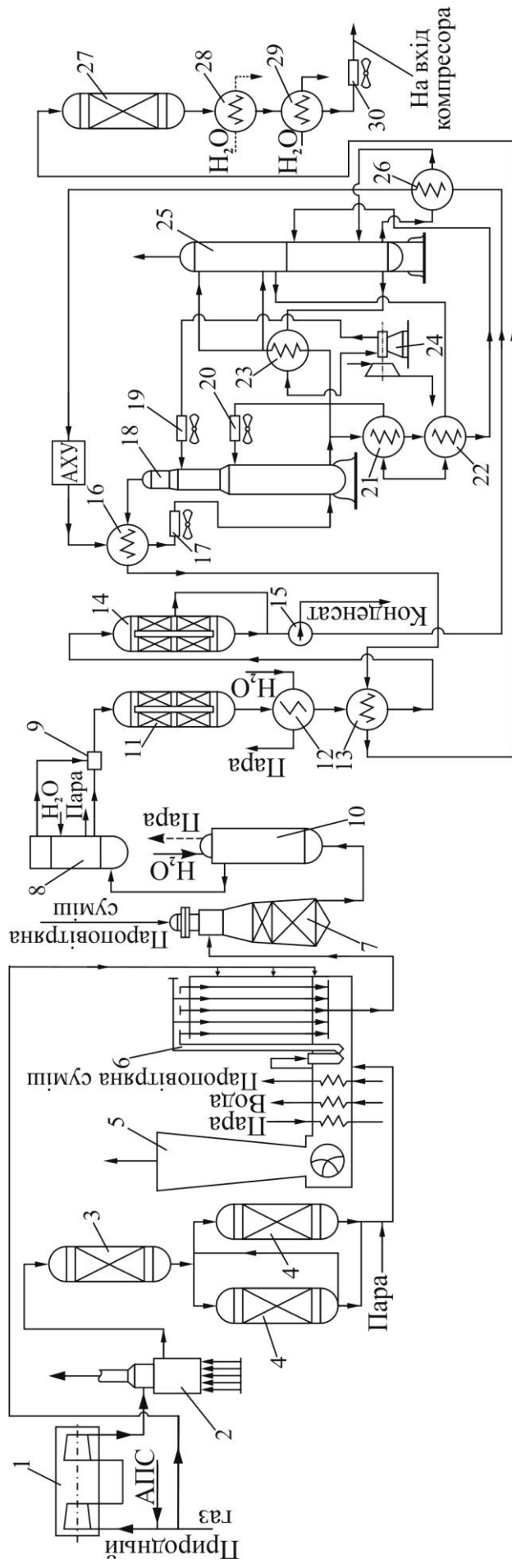


Рис. 3.8 – Технологічна схема одержання синтез-газу в агрегаті потужністю 1360 т/добу

Після сіркоочищення газова суміш, з вмістом сірки не більше $0,2 \text{ мг/м}^3$, з температурою 640 К і тиском $3,9 \text{ МПа}$ направляється на парову конверсію метану в трубчасту піч 6. Перед піччю газова суміш змішується з водяною парою до співвідношення "пара : природний газ", рівного $3,7 : 1$.

Після змішування парогасова суміш із температурою $620 - 650 \text{ К}$ направляється в підігрівник, розташований у конвекційній зоні трубчастої печі, де нагрівається за рахунок теплоти димових газів до температури $780 - 810 \text{ К}$. Нагріта парогасова суміш направляється в реакційні труби печі парової конверсії метану 6.

У реакційних трубах на нікелевому каталізаторі під тиском $3,6 \text{ МПа}$, за температури на виході 1100 К і об'ємної швидкості 1750 год^{-1} здійснюється ендотермічний процес парової конверсії метану й інших вуглеводнів з одержанням водню, вуглецю (II) і (IV) оксидів у співвідношенні, близькому до рівноважного за температури 1000 К . Вміст залишкового метану в конвертованому газі на виході із труб печі парової конверсії близький до рівноважного й становить $9,2 - 10 \%$ (об.).

Теплоту, необхідну для ендотермічного процесу парової конверсії метану, одержують за рахунок спалювання суміші природного газу з танковими й продувними газами в пальниках, розміщених на стелі печі між рядами реакційних труб. Теплове навантаження, віднесене до внутрішньої поверхні реакційних труб, становить $350 \cdot 10^3 \text{ кДж/(м}^2 \cdot \text{год.)}$. Розрахункова температура стінки труб становить 1200 К . Трубчаста піч, крім реакційної зони з реакційними трубами, має конвекційну зону з блоком використання тепла і допоміжною піччю, у якій за рахунок спалювання природного газу утворюється пара під тиском $10,5 \text{ МПа}$. Димові гази після допоміжної печі направляються в конвекційну зону печі.

Теплота димових газів, що виходять із печі за температури 1310 К , використовується:

- для підігрівання парогасової суміші, що надходить у реакційні труби, до температури $780 - 800 \text{ К}$;
- для підігрівання пароповітряної суміші, що направляється в конвертор метану II ступеня, до температури 755 К ;
- для перегрівання пари у двоступеневому пароперегрівачі до 760 К ;
- для підігрівання деаерованої води, що надходить на живлення котлів, від 375 до 590 К ;
- для підігрівання природного газу, що подається на спалювання в пальниках трубчастої печі, до температури 420 К .

Димові гази трубчастої печі після використання їх теплоти в блоці використання тепла з температурою $470 - 510 \text{ К}$ викидаються димососами через димар 5 в атмосферу. У нових технологічних схемах передбачено каталітичне очищення димових газів від азоту оксидів.

Після трубчастої печі конвертована парогасова суміш футерованими з'єднувальними трубопроводами подається в шахтний конвертор метану другого ступеню 7. Конверсія залишкового метану в ньому здійснюється водяною парою і повітрям на нікелевому каталізаторі.

У верхній частині шахтного конвертора розташований змішувач, у який через центральну трубу надходить пароповітряна суміш з температурою 755 К, а по кільцевому простору – парогазова суміш із температурою 1100 К. Повітря в конвертор подається компресором з приводом від конденсаційної парової турбіни. Воно не повинно містити сполук сірки й хлору.

Кількість повітря для процесу підбирають таким чином, щоб перед відділенням синтезу аміаку забезпечити співвідношення $H_2 : N_2 = 3 : 1$. Перед подаванням в конвертор метану в повітря постійно дозується пара з тиском 4,1 МПа й температурою 640 К. Співвідношення "пара : повітря" становить 0,1 : 1.

Після змішувача парогазоповітряна суміш надходить на нікелевий каталізатор. Для запобігання перегрівання і забезпечення нормальної роботи каталізатора над ним у конверторі метану є вільний об'єм, де відбувається горіння частини газу з киснем повітря. Потім парогазова суміш проходить послідовно через шестигранні вогнетривкі плити, що служать для рівномірного розподілення газового потоку по перетину конвертора, через шар термостійкого алюмохромового каталізатора, а потім через шар нікелевого каталізатора. Процес конверсії метану здійснюється за температури на виході 1270 К та об'ємної швидкості 3500 год⁻¹.

Залишковий вміст метану в сухому конвертованому газі становить 0,35 – 0,55 % (об.).

Конвертована парогазова суміш після шахтного конвертора метану охолоджується в котлах-утилізаторах I ступеня 10, II ступеня 8 і з температурою 650 К направляється через зволожувач 9 на конверсію вуглецю (II) оксиду.

Після зволожувача конвертована суміш із співвідношенням "пара : газ", рівному 0,57 надходить у конвертор I ступеня 11, де на середньотемпературному залізохромовому каталізаторі за температури на виході 723 К, об'ємної швидкості до 2000 год⁻¹ протікає реакція конверсії вуглецю (II) оксиду з водяною парою. Залишковий вміст вуглецю (II) оксиду після конвертора I ступеня становить 3,7 % (у перерахунку на сухий газ).

Після конвертора I ступеня теплота парогазової суміші використовується для одержання насиченої пари з тиском 10,5 МПа в котлі-утилізаторі 12. При цьому парогазова суміш охолоджується до 603 К.

Потім парогазова суміш охолоджується до температури 493 К у підігрівачі 13, нагріваючи при цьому очищений від CO₂ конвертований газ перед метануванням до 573 К. Після підігрівача парогазова суміш із температурою 493 К і співвідношенням "пара : газ", рівному 0,45, надходить у конвертор CO II ступеня 14, де на низькотемпературному мідьвмісному каталізаторі за об'ємної швидкості 2000 год⁻¹ і за температури на виході 523 К відбувається конверсія вуглецю (II) оксиду з водяною парою до вмісту CO у конвертованому газі 0,15 – 0,5 % (об.) (у перерахунку на сухий газ).

Після конвертора II ступеня конвертований газ направляється через охолоджувач 15 у кип'ятильники МЕА-розчину 26. В охолоджувачі газ охолоджується до 450 К, після кип'ятильників – до 410 К. Потім газова суміш охолоджується до 380 К в абсорбційній холодильній установці (АХУ).

Далі конвертована парогазова суміш надходить у підігрівач 16 і охолоджується до температури 358 – 368 К, нагріваючи очищений від CO_2 конвертований газ.

Остаточне охолодження конвертованої парогазової суміші до температури 313 К відбувається в апаратах повітряного охолодження 17. Після цих апаратів газ проходить сепаратор-вологівідділювач і направляється на очищення від вуглецю (IV) оксиду моноетаноламіновим розчином. Очищення конвертованого газу від CO_2 здійснюється 20 %-м розчином моноетаноламіна за двопоточною схемою з регенерацією розчину в регенераторі-рекуператорі.

Конвертований газ під тиском 2,8 МПа й з температурою 313 К подається в абсорбер 18, що зрошується 20 %-м розчином МЕА з температурою 310 К. Абсорбція CO_2 відбувається на насадці із сітчастих тарілок з високими барботажними шарами рідини. Відповідно з двопотоковою схемою абсорбер розділений на верхню та нижню секції.

Конвертований газ, що містить 18 % CO_2 , проходить спочатку нижню секцію абсорбера, потім верхню й очищається до залишкового вмісту 0,01 – 0,03 % (об.) CO_2 . У верхній частині абсорбера очищений від CO_2 конвертований газ проходить ковпачкові тарілки, що зрошуються флегмою, і сепаратор для зменшення винесення моноетаноламіну з газом. Очищений від CO_2 конвертований газ направляється на метанування.

Верхня секція абсорбера 18 зрошується тонкорегенованим розчином другого потоку. Тут розчин насичується вуглецю (IV) оксидом (від 0,1 до 0,45 моль CO_2 /моль аміну) і надходить у нижню секцію, де змішується із груборегенованим розчином, що йде з регенератора першим потоком.

Насичений розчин виходить із нижньої секції абсорбера з вмістом $\text{CO}_2 \sim 0,65$ моль/моль аміну й температурою 350 К і, розділившись на три потоки, надходить у регенератор 25. Перший потік, що становить близько 10 % загальної кількості, направляється безпосередньо у верхню частину регенератора. Другий потік, що становить 45 % загальної кількості розчину, проходить теплообмінники 23, нагрівається до 370 К за рахунок теплоти тонкорегенованого розчину й надходить на 20-ту тарілку регенератора.

Третій потік, що становить також близько 45 %, проходячи теплообмінник 21 і випарник 22, нагрівається до 386 К за рахунок теплоти груборегенованого розчину та надходить у регенератор на 15-у тарілку.

Регенератор, подібно абсорберу, також розділений на дві секції. У верхній секції регенератора (тарілки 11 – 22) відбувається десорбція насиченого МЕА-розчину до вмісту 0,3 – 0,35 моль CO_2 /моль аміну за рахунок теплоти парогазової суміші, що надходить із нижньої секції регенератора. Потім розчин ділиться на два приблизно рівних потоки. Перший потік – груборегенований – виходить із регенератора та надходить у міжтрубчастий простір випарника 22 і теплообмінника 21, де віддає свою теплоту насиченому розчину, охолоджуючись від 393 до 338 К. Подальше охолодження регенованого розчину першого потоку до 320 К відбувається в повітряному холодильнику 20. Потім груборегенований розчин надходить на зрошення нижньої частини абсорбера.

Другий потік через переливні пристрої всередині регенератора надходить для більш глибокої регенерації в нижню секцію (тарілки 1 –10), де з нього десорбується CO₂ до залишкового вмісту 0,1 моль CO₂/моль аміну. Остаточна десорбція CO₂ з MEA-розчину відбувається в процесі кип'ятіння у виносних холодильниках 12.

З нижньої секції регенератора тонкорегенований розчин направляється в міжтрубчастий простір теплообмінника 23, охолоджується від 398 до 343 К, далі насосом 24 прокачується через повітряний холодильник 19 і надходить на зрошення верхньої секції абсорбера.

З метою очищення робочого MEA-розчину від продуктів розкладання, окиснення й осмолення моноетаноламіну й неорганічних домішок, що викликають корозію апаратури, передбачено розгін частини циркулюючого розчину в спеціальному апараті – смоловідділювачі.

Після моноетаноламінового очищення конвертований газ підігривається, проходячи послідовно два теплообмінники-підігривачі, що розташовані у відділенні конверсії CO. У першому підігривачі 16 газ нагрівається від 313 до 370 К теплою парогазовою сумішшю після АХУ, у другому 13 – до 573 К парогазовою сумішшю після конверсії CO I ступеня, потім надходить у метанатор 27.

У метанаторі газ проходить шар нікель-алюмінієвого каталізатора (об'ємна швидкість 4000 год⁻¹), де внаслідок гідрування відбувається тонке очищення азотоводневої суміші до вмісту в ній не більше 0,002 % (об.) вуглецю (II) оксиду і 0,0005 % (об.) вуглецю (IV) оксиду.

З метанатора очищена азотоводнева суміш з температурою 623 К надходить послідовно в міжтрубчастий простір підігривачів води високого й низького тиску 28 і 29, де охолоджується відповідно до 400 і 343 К. Остаточне охолодження азотоводневої суміші до 313 К і конденсація водяної пари, що утворилася в процесі гідрування вуглецю оксидів, відбувається в повітряному холодильнику 30.

Після відокремлення газового конденсату у вологовідділювачі газ направляється на відцентровий компресор для стискування азотоводневої суміші.

Існують технологічні схеми для одержання синтез-газу за допомогою парокисневої конверсії природного газу під тиском 2,0 МПа, одноступенева каталітична конверсія природного газу парокисневоповітряною сумішшю та безліч інших.

Приблизні витратні коефіцієнти на 1 т аміаку унаслідок використання різних схем конверсії наведено в табл. 3.25.

Більшість компонентів газових сумішей, які застосовуються в процесі конверсії метану і вуглецю (II) оксиду, є вибухонебезпечними та токсичними. Аналіз даних, наведених у табл. 3.25 показує, що високопродуктивні агрегати потужністю 1360 т/добу порівняно з іншими агрегатами споживають мінімальну кількість електроенергії, меншу кількість оборотної води й зовсім не використовують водяної пари, але споживають більше природного газу, крім того, для їх експлуатації необхідна хімічно очищена вода високої якості.

Таблиця 3.25 – Витратні коефіцієнти на 1 т NH₃

Вид витрати	Трубчаста конверсія, агрегат 1360 т/добу	Трубчаста конверсія, агрегат 600 т/добу	Паро-киснева конверсія під тиском	Паро-киснево-повітряна конверсія без тиску
Природний газ, м ³	1190	1062,5	950,47	874,4
Електроенергія, кВт·год	78	684	1043	1113
Сумарні витрати сировини і енергії, %	89	91	96	100
Пара, т	–	–	1,836	2,515
Оборотна вода, м ³	139	312,6	303	246
Хімічно очищена вода, м ³	5,44	3,83	–	–
Конденсат, т	–	–	0,088	–
Відходи: пара, т	0,39	1,2	–	–
конденсат, т	3,0	–	–	0,77

Агрегати аміаку потужністю 600 т/добу аналогічні за технологією, але вони працюють не за енерготехнологічною схемою, без одержання пари й вимагають значних витрат природного газу й електроенергії. У результаті техніко-економічні показники цих агрегатів поступаються агрегатам потужністю 1360 т/добу.

Агрегати парокисневої конверсії під тиском і парокисневоповітряної конверсії природного газу без тиску, поряд з низькою продуктивністю, характеризуються високими витратами електроенергії й водяної пари й істотно поступаються своїми техніко-економічними показниками сучасним високопродуктивним агрегатам аміаку потужністю 1360 т/добу, які працюють за енерготехнологічною схемою.

Незважаючи на те, що витрати природного газу в агрегатах потужністю 1360 т/добу більші, ніж в інших агрегатах (див. табл. 3.25), сумарні витрати сировини й енергії в них становлять 89 % (якщо прийняти витрати за сировиною парокисневоповітряної конверсії природного газу за 100 %), у той час як в агрегатах на основі парокисневої конверсії природного газу вони рівні 96 %, а на агрегатах потужністю 600 т/добу – 91 %.

3.6.2 Основне технологічне устаткування для одержання синтез-газу

Нові технічні винаходи, велика одинична потужність, високі вимоги щодо надійності роботи окреслили рішення, прийняті до апаратурного оформлення агрегатів.

Багаторядна трубчаста піч. У сучасних установках виробництва аміаку, метанолу й водню великої потужності найбільше поширення одержали прямотечійні багаторядні трубчасті печі з верхнім полум'яним обігрівом. Трубчаста піч (рис. 3.9) складається із двох блоків, з'єднаних в один агрегат:

топкової (реакційної) камери й блоку використання теплоти димових газів (камери конвекції) з вбудованою допоміжною піччю 17. До основних переваг таких печей відносяться їх компактність і відносно невеликі теплові втрати. У реакційній камері паралельно встановлено дванадцять трубних екранів, кожний з яких поєднує сорок дві реакційні труби. Діаметр реакційної труби 114 × 21 мм, висота близько 11 м, довжина частини труби, що обігривається – 9 м, матеріал – жаротривка сталь типу 45Х25Н20С. Труби кожного ряду вварені в нижній збірник-колектор з кроком між трубами 230 мм. Колектор діаметром 142 × 19 мм виготовлений з нікелю, футерований блоками з легкого вогнетривкого бетону. Реакційні труби підвішені до несучих балок на пружинах; секції труб вільно висять у топковому просторі.

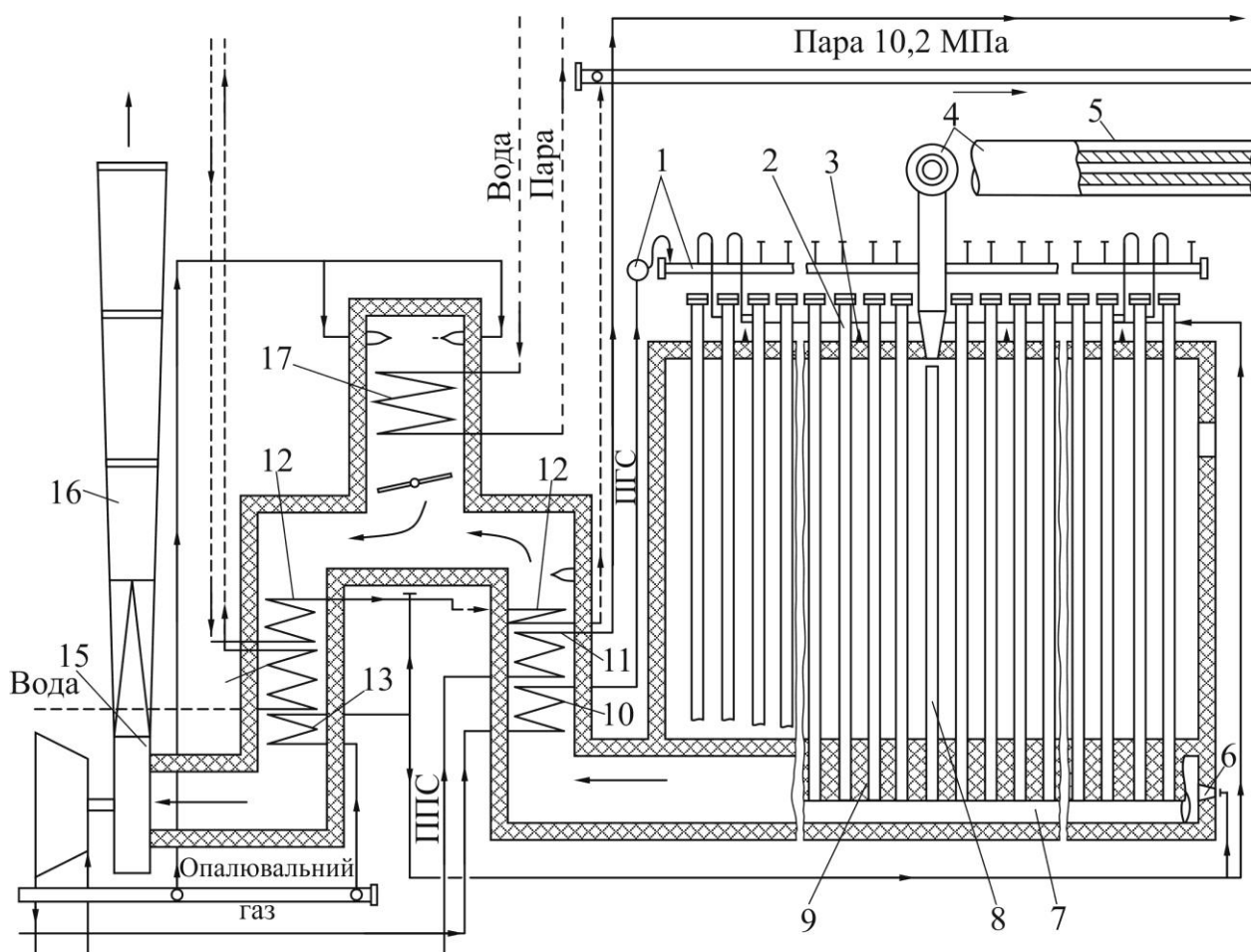


Рис. 3.9 – Схема трубчастої печі

В процесі нагрівання печі відбувається рівномірне подовження труб усього ряду (секції). Кільцеві зазори між реакційними трубами й склепінням топкової камери ущільнюють вогнетривкими чепцевими пристроями.

Парогазова суміш (ПГС) із секційних колекторів 1 рівномірно розподіляється вздовж газопідвідних трубок між реакційними трубами 2. У реакційних трубах на нікелевому каталізаторі відбувається парова конверсія вуглеводнів. Конвертований газ із труб попадає в секційні колектори 7 і по газовідвідних трубах 8 надходить у спільний збірний колектор 4, футерований

зсередини теплоізоляційним бетоном і розміщений у водяній сорочці 5. Далі конвертований газ надходить у змішувач шахтного реактора пароповітряної конверсії.

Топкова камера футерована високоякісним легким шамотом. Загальна товщина футеровки становить близько 150 мм. Температура зовнішньої металеві обшивки печі не повинна перевищувати 330 К. Вогнетривкі блоки склепіння топкової камери підвішені на металевих шарнірних гаках. Камера оснащена оглядовими вікнами, люками-лазами й облицьована зварним кожухом товщиною 5 мм.

Обігрівання реакційних труб здійснюється факельними інжекційними пальниками 3, установленими у склепінні камери між рядами реакційних труб, 12 рядів реакційних труб обігріваються пальниками (13 рядів по 20 шт.). Димові гази відводяться через газоходи 9, розташовані між трубними екранами в нижній частині топкової камери, і за температури 1173 – 1370 К направляються в конвективну камеру. У торцевій стіні кожного газоходу встановлені додаткові пальники 6, необхідні для розігрівання печі. Після виходу печі на нормальний режим роботи ці пальники повністю відключають. Димові гази після конвективної камери димососами 15 за температури не вище 433 – 473 К викидаються через димар 16 в атмосферу.

Контроль за температурним режимом печі й керування всіма технологічними процесами здійснюється із центрального пульта керування агрегату (ЦПК). Основним недоліком реакційної камери трубчастої печі цього типу є те, що відключити одну або декілька реакційних труб (за їх аварійного стану) без зупинки всього агрегату неможливо.

У блоці використання тепла печі за ходом димових газів розташовані такі підігрівачі: підігрівач початкової парогазової суміші 10, підігрівач пароповітряної суміші (ППС) 11, два ступеня пароперегрівача пари (10,8 МПа) 12, економайзер живильної води 14, підігрівач опалювального газу 13. Продуктивність трубчастої печі за природним газом становить 38 – 40 тис. нм³/год.

Шахтний реактор пароповітряної конверсії призначений для проведення практично повної конверсії метану, що залишився в газі після трубчастої печі, і введення до складу одержаного технологічного газу необхідної кількості атмосферного азоту. Апарат являє собою вертикально розташовану металеву обичайку з маловуглецевої котельної сталі. Верхня конусна частина апарата служить основою привареного до нього корпусу змішувальної камери. Нижня частина обичайки закінчується конічним днищем з двома боковими відводами конвертованого газу. В середині реактор футерований монолітним вогнетривким бетоном товщиною близько 300 мм. Опорне склепіння і насадкові тіла, що застосовуються всередині апарата, виконані з корунду високої чистоти.

Шахтний реактор повністю розміщений у водяній сорочці. У блоці парового риформінгу природного газу він скомпонований із трубчастою піччю, котлами-утилізаторами й парозбірником.

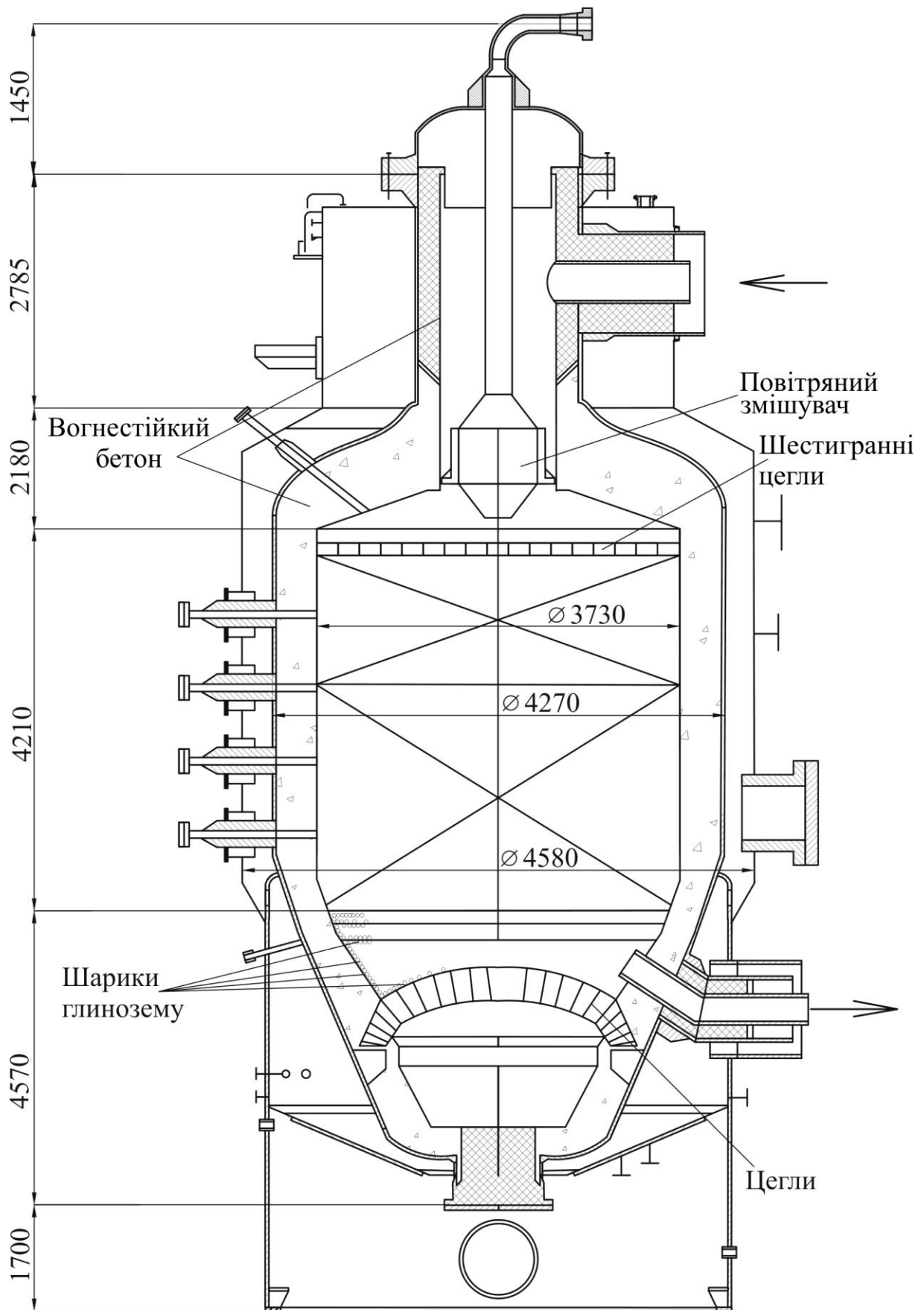


Рис. 3.10 – Шахтний реактор

Конвертований газ за температури 1080 – 1100 К надходить із трубчастої печі по футерованому колектору в змішувач шахтного реактора, туди ж компресором подається технологічне повітря. Газ у корпус змішувача вводять тангенціально, повітря – зверху. Температура пароповітряної суміші на вході в реактор становить 755 – 773 К. Конструкція апарата наведена на рис. 3.10.

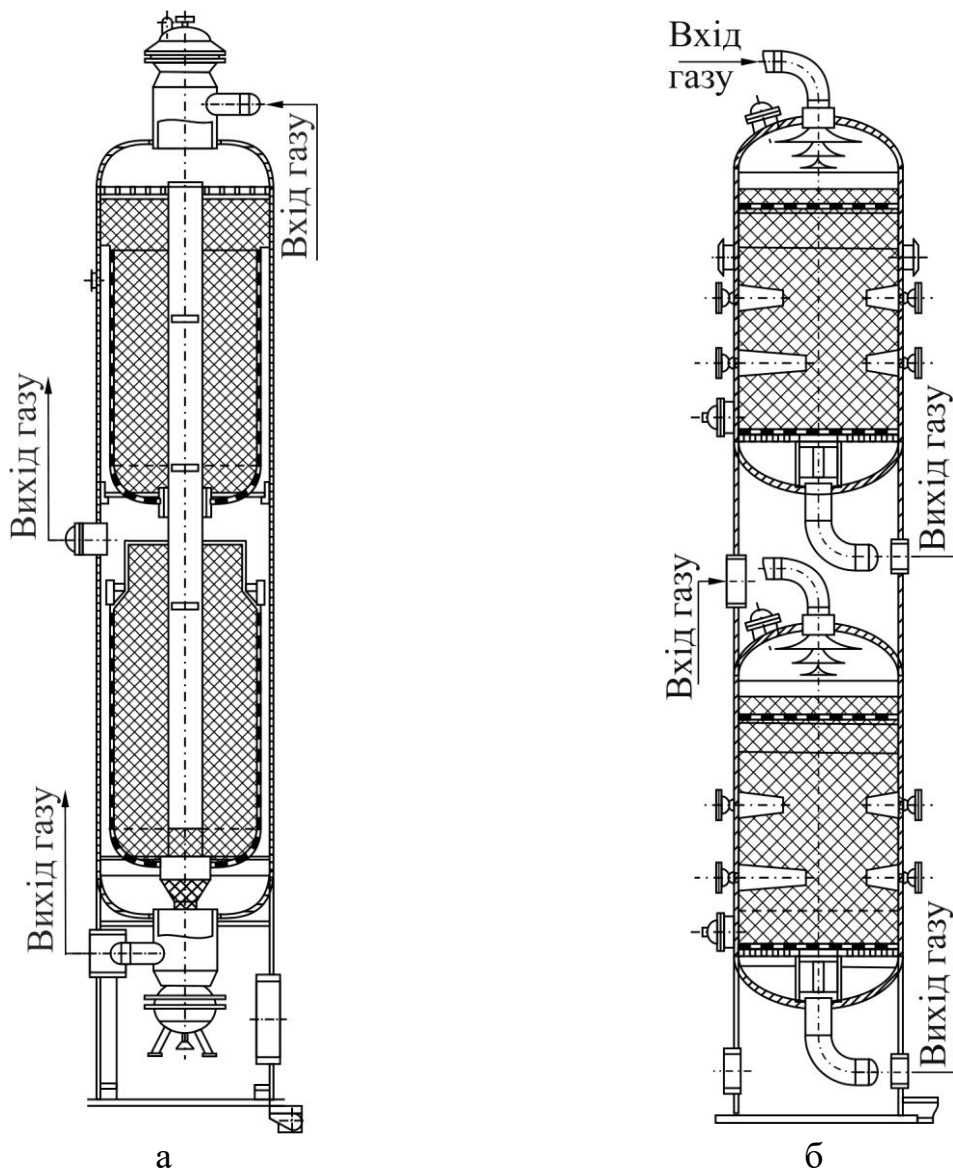


Рис. 3.11 – Конвертор вуглецю (II) оксиду: а) – I ступінь; б) – II ступінь

Під час змішування потоків швидкість витікання повітря із сопел розподільного пристрою досягає 60 м/с, швидкість руху газу в циліндричній частині змішувача – 20 м/с. Теплова напруга у вільному об'ємі шахтного реактора становить близько $117 \cdot 10^6$ кДж/м³. Середня температура парогазової суміші над каталізатором після зв'язування кисню повітря горючими компонентами конвертованого газу, головним чином воднем, дорівнює 1573 К.

Схема завантаження апарата: на опорне склепіння, виконане з фасонних корундових виробів, укладають три шари корундових куль із діаметрами відповідно 70, 50 і 20 мм, потім поміщають нікелевий кільцеподібний або циліндричний каталізатор об'ємом 32 м³, далі – 6 м³ алюмохромового

каталізатора, на нього за периметром апарата укладають кругову корундову цеглу, а потім всю поверхню каталізатора закривають щільно покладеними шестигранними корундовими плитками, що мають по 12 або 9 отворів для проходження газу. Плитки, покладені в центрі, під розподільником повітря, отворів не мають. Така конструкція розподільної корундової решітки над шаром каталізатора забезпечує низькі температурні градієнти в поперечному перерізі шару каталізатора й рівномірне розподілення потоків газу по шару. Загальний опір апарата за проектного навантаження не повинний перевищувати 0,1 МПа. Температура газу на виході з реактора не перевищує 1250 – 1300 К.

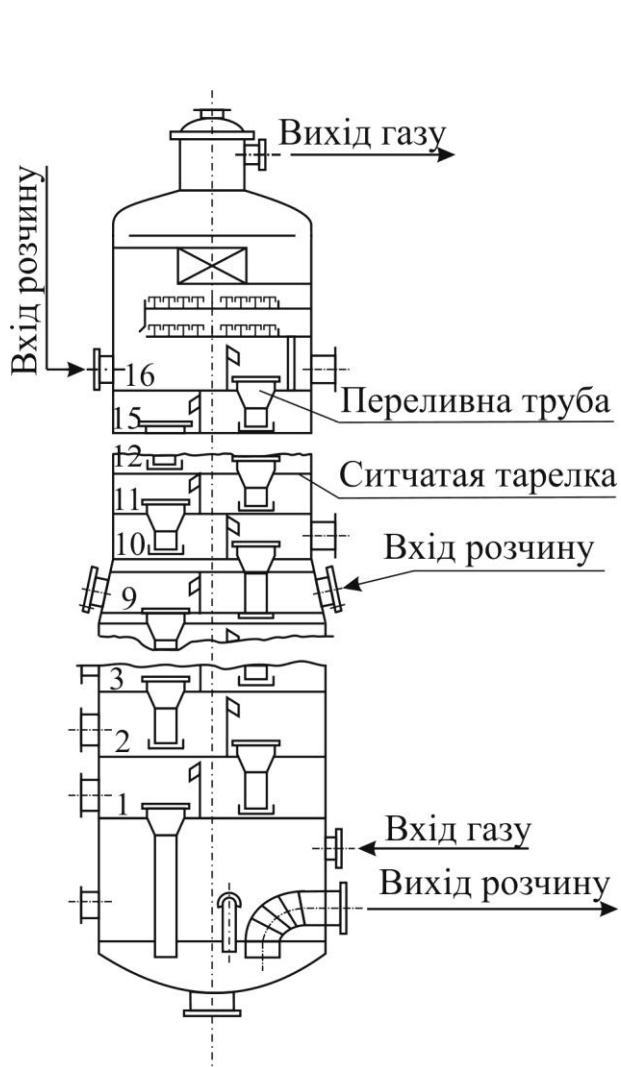


Рис. 3.12 – Абсорбер моноетаноламінового (МЕА) очищення

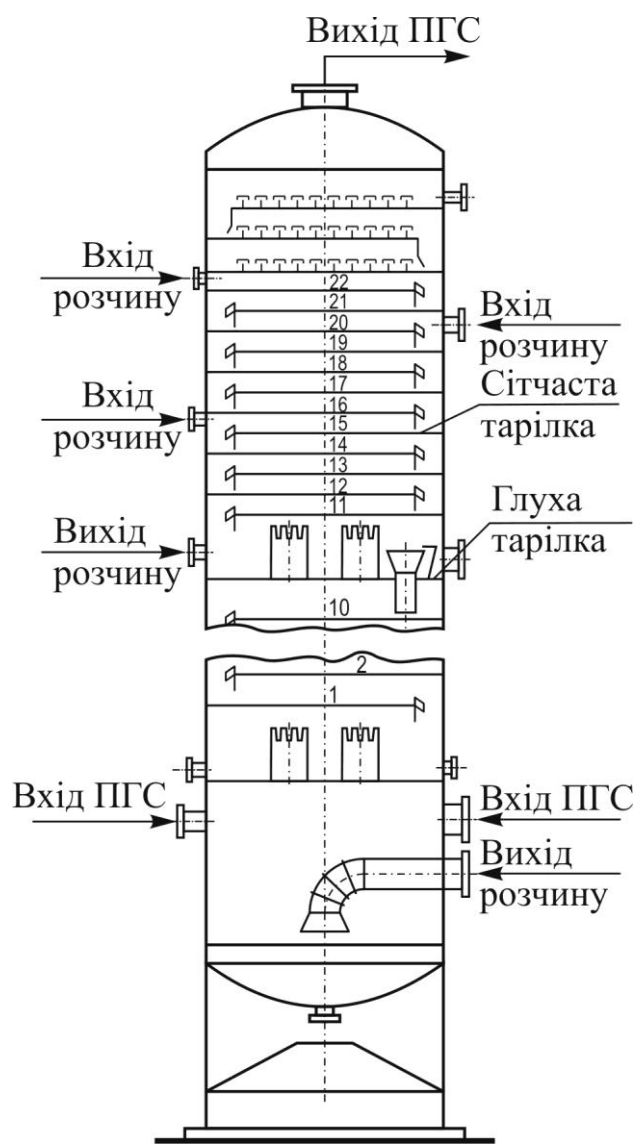


Рис. 3.13 – Регенератор МЕА-розчину

Конвертор CO I ступеня (рис. 3.11 а) являє собою вертикальний зварений апарат із внутрішнім діаметром 3,8 м, загальною висотою 32 м. Робочий тиск становить 3,14 МПа, робоча температура – 670 – 720 К. Загальний об'єм каталізатора – 190 м³, робочий – 136 м³.

Конвертор з радіальним ходом газу має менший гідравлічний опір (не більше 0,01 МПа), що забезпечує економію енергії.

Конвертор CO II ступеня (рис. 3.11 б) являє собою вертикальний двохкорпусний апарат із внутрішнім діаметром 3,8 м, загальною висотою 23,7 м. Конвертор полицний, по одній полиці в кожному корпусі. Для захисту каталізатора НТК-4 від отруєння сполуками сірки у верхню частину кожного шару завантажуються 22,8 м³ відпрацьованого низькотемпературного каталізатора. Робочий об'єм каталізатора дорівнює 91 м³.

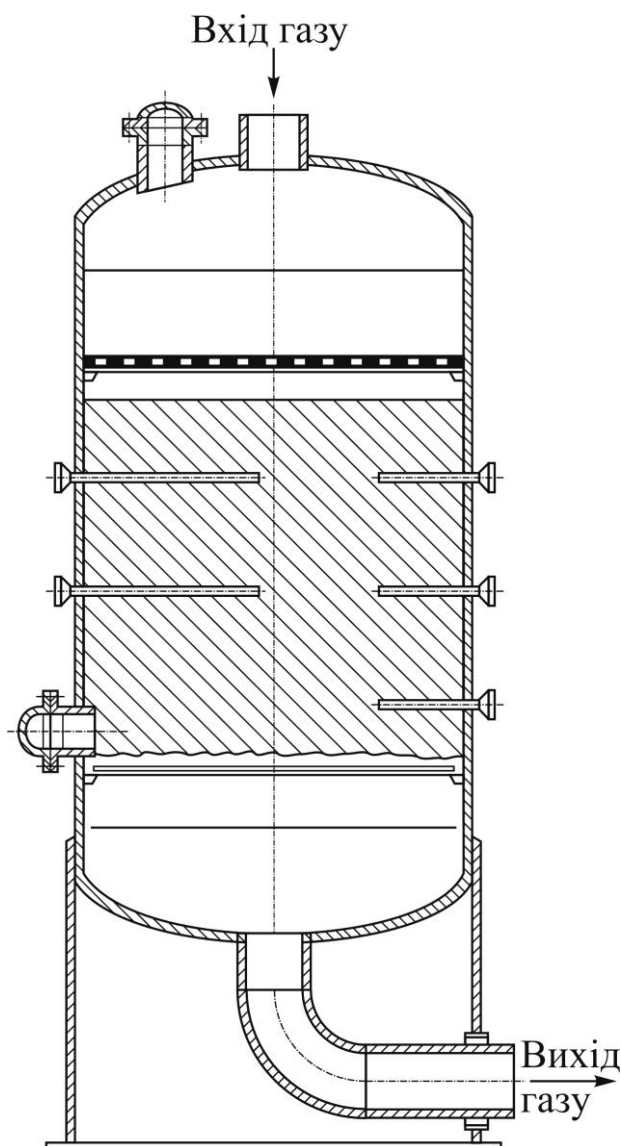


Рис. 3.14 – Метанатор

Абсорбер МЕА-очищення (рис. 3.12) – вертикальний апарат колонного типу; внутрішній діаметр нижньої секції 4,2 м, верхньої – 3,8 м, загальна висота 35,7 м. Всередині абсорбера розміщені 16 високобарботажних сітчастих тарілок. У верхній частині апарата для зменшення виносу МЕА є дві ковпачкові тарілки й сепараційний пристрій. Використання високобарботажних сітчастих тарілок забезпечує високий ступінь карбонізації розчину на виході з абсорбера за глибокого очищення газу від CO_2 , а це, у свою чергу, призводить до скорочення витрати теплоти на ведення процесу й зменшенню кількості циркулюючого в системі розчину.

Конструкція абсорбера із сітчастими тарілками дає можливість значно збільшити питомі навантаження порівняно з насадковими абсорберами, що поряд із зменшенням кількості циркулюючого розчину дозволяє здійснити стадію очищення газу від CO_2 в одній технологічній лінії.

Регенератор МЕА-розчину (рис. 3. 13) – вертикальний апарат колонного типу; внутрішній діаметр дорівнює 4,2 м, загальна висота – 41,6 м.

Всередині регенератора розміщені 22 сітчасті й 3 ковпачкові тарілки. Висота переливних перегородок сітчастих тарілок становить 220 мм, що дозволяє значно збільшити навантаження на регенератор і підвищити ефективність його роботи.

Метанатор (рис. 3.14) – вертикальний апарат поличного типу; внутрішній діаметр дорівнює 3,8 м, загальна висота – 10 м. Всередині апарата на колосниковій решітці в один шар розміщений нікелевий каталізатор ($40,5 \text{ м}^3$). Для рівномірного розподілення газу за перерізом апарата над шаром каталізатора встановлено розподільну решітку. Робочий тиск становить 2,6 МПа, температура – 623 К.

Контрольні запитання

1. Одержання технологічних газів методом газифікації твердого палива.
2. Конверсія природного газу. Основні способи конверсії природного газу і їх реакції.
3. Конверсія метану і його гомологів водяною парою. Фактори рівноваги, що впливають на стан процесу конверсії з водяною парою.
4. Побічні процеси під час конверсії природного газу.
5. Конверсія природного газу з вуглецю (IV) оксидом. Основні реакції й фактори, що впливають на стан рівноваги процесу конверсії.
6. Конверсія природного газу з киснем. Основні реакції й фактори, що впливають на стан рівноваги процесу конверсії з киснем.
7. Види конверсії природного газу. Графік залежності ступеня конверсії метану від температури.
8. Каталізатори конверсії природного газу й стадії їх виготовлення.
9. Умови конверсії природного газу для синтезу аміаку й спиртів. Одноступінчаста й високотемпературна конверсія.
10. Умови конверсії природного газу для синтезу аміаку й спиртів. Двоступінчаста конверсія.

11. Каталізатори конверсії вуглецю оксиду і їх характеристика.
12. Технологічна схема двоступінчастої каталітичної конверсії природного газу під тиском.
13. Технологічна схема конверсії вуглецю оксиду з використанням низькотемпературного каталізатора (НТК).
14. Методи очищення технологічних газів від вуглецю (IV) оксиду і їх характеристика.
15. Очищення від вуглецю (IV) оксиду водою під тиском.
16. Гаряче поташне очищення технологічного газу від вуглецю (IV) оксиду. Фактори, які впливають на концентрацію вуглецю (IV) оксиду в розчині.
17. Технологічна схема гарячого поташного очищення від вуглецю (IV) оксиду.
18. Характеристика методів очищення від вуглецю (II) оксиду.
19. Каталітичне очищення технологічного газу від вуглецю оксидів.
20. Технологічна схема установки метанування й принцип її роботи.
21. Характеристика методів очищення газів від сполук сірки.
22. Очищення газів від органічних сполук сірки хемосорбційним методом на основі цинку оксиду.
23. Хемосорбційно-каталітичний метод очищення газів від сполук сірки.
24. Технологічна схема каталітичного гідрування органічних сполук сірки.

4 ВИРОБНИЦТВО СИНТЕТИЧНОГО АМІАКУ

Аміак є основним джерелом азоту для мінеральних добрив, відіграє ключову роль у вирішенні світової проблеми забезпечення потреб населення продуктами харчування.

Географічний розподіл світового виробництва аміаку (у перерахунку на азот) наведений в табл. 4.1, показує, що в 1990 році СРСР був одним із найпотужніших виробників аміаку в світі.

Таблиця 4.1 – Світове виробництво аміаку

1990 р.	млн. т N ₂	%
Світове виробництво	95,3	100
Азія	35,4	37,1
СРСР	18,2	19,1
Північна Америка	15,6	16,4
Західна Європа	11,3	11,9
Східна Європа	7,1	7,4
Південна Америка	5,6	5,9
Африка	2,1	2,2

Синтез аміаку з азоту й водню



є основним методом технічної фіксації азоту.

У наш час більше, ніж 80 % синтетичного аміаку використовується для виробництва азотних добрив.

При цьому аміак відіграє роль "транспортного засобу" для переносу атмосферного азоту через ґрунт тканинам рослин і від них – живим організмам. Отже, природний кругообіг азоту (рис. 4.1) одержав новий додатковий штучно створений шлях "повітря – аміак – азотні добрива – ґрунт", що з 20-х років ХХ ст. відіграє велику роль у забезпеченні живильним білком населення Землі й у боротьбі проти голоду під час частих неврожаїв і катастроф. Щорічно кількість пов'язаного з атмосферними процесами азоту, що потрапляє в ґрунт із опадами, становить 46 млн. тонн; у ґрунті шляхом біологічної фіксації мікроорганізмами надходить для харчування рослин ще 200 млн. т азоту. В 1998 – 1999 рр. сільськогосподарськими земельними господарствами в усьому світі було внесено близько 91 млн. т азоту у вигляді азотних добрив. Наведені цифри, є яскравою й переконливою кількісною оцінкою внеску технічної фіксації азоту в його природний кругообіг.

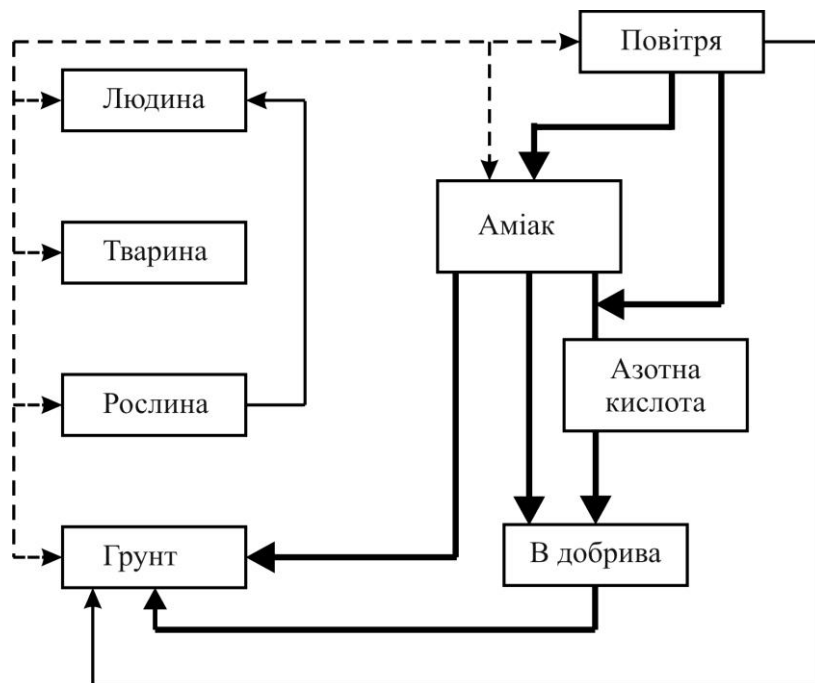


Рис. 4.1 – Місце аміаку в кругообігу азоту в природі

Використання аміаку не обмежене тільки виробництвом мінеральних азотних добрив; він є також основним проміжним продуктом для одержання величезної кількості різних азотовмісних речовин. Можна сказати, що практично кожен атом азоту в цих хімічних речовинах мав один шлях з повітря – через аміак. 20 % синтетичного аміаку використовується в хімічному секторі промисловості для виробництва полімерних матеріалів і синтетичних волокон (поліакрілонітрил, поліамідні волокна, амінопласти, поліуретани), вибухових речовин (тротил, амоніти, піроксилін та ін.), лікарських препаратів, засобів захисту рослин, лаків, клеїв та ін. Найважливішими неорганічними продуктами, для виробництва яких використовується аміак, є нітратна кислота, карбамід, аміачна селітра, натрію ціанід (застосовується в процесі видобування золота і срібла, в гальванопластиці) і сода. Рідкий аміак застосовується також як гарний розчинник, холодоагент у холодильних машинах, для азотування сталі в металургії та в інших різноманітних цілях.

Аміак (назва, ймовірно, походить від ім'я єгипетського бога Сонця – Ра Ammon) був відомий ще древнім алхімікам у часи Гебера (VIII ст. н.е.), який описав у своїх трактатах хімічні знання свого часу. У природі аміак зустрічається найчастіше у вигляді своїх солей.

Вільний аміак уперше був отриманий Д. Прістлі в 1774 році; в 1784 р. К. Бертолле визначив його елементарний склад з азоту й водню; об'ємне співвідношення цих елементів 1 : 3, що відповідає формулі NH_3 , було доведено в 1806 р. У. Генрі.

Молекула аміаку має форму трикутної піраміди з атомом азоту у вершині і чітко виражений полярний характер (рис. 4.2). В звичайних умовах аміак безбарвний газ із характерним різким запахом нашатирного спирту і їдким

смаком, подразливо діючий на слизові оболонки. Основні фізико-хімічні константи аміаку наведено в табл. 4.2.

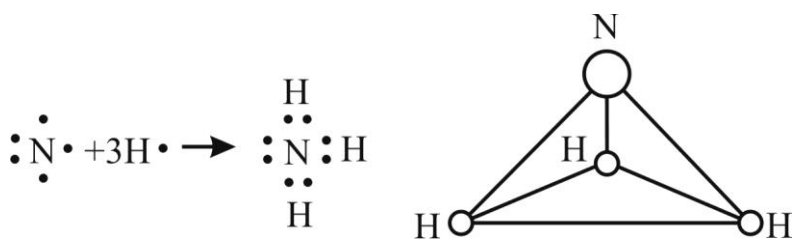


Рис. 4.2 – Схема зв'язків і геометрія молекули аміаку

Таблиця 4.2 – Основні фізико-хімічні константи аміаку

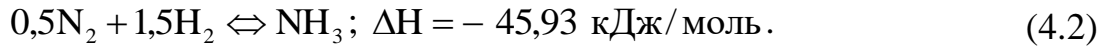
Константи	Одиниця виміру	Чисельне значення
Молекулярна маса		17,0312
Молярний об'єм, за 0 °С і 0,1 МПа	л/моль	22,049
Температура:		
кипіння	°С	– 33,43
плавлення	°С	– 77,74
Густина:		
рідина, – 33,43 °С і 0,1 МПа	г/см ³	0,682
газ, 0 °С і 0,1 МПа	г/л	0,771
Критичні параметри:		
температура	°С	132,4
тиск	МПа	11,32
густина	г/см ³	0,235
теплопровідність	кДж/(К·м·год)	0,522
Теплота випаровування рідкого аміаку, 0°С, 0,1 МПа	кДж/кг	1260
Вибухонебезпечна область, 20 °С		
суміш NH ₃ – O ₂	% об. NH ₃	15 – 79
суміш NH ₃ – повітря	% об. NH ₃	16 – 27
Стандартна ентальпія утворення	кДж/моль	– 45,9

Аміак дуже стійкий; його дисоціація на азот і водень стає помітною лише за температури 1197 °С. У присутності каталізатора аміак починає дисоціювати за 300 °С. Газоподібний аміак дуже добре розчиняється у воді: за кімнатної температури та атмосферного тиску в 1 л води розчиняється 727 л газоподібного аміаку.

Аміак досить реакційно здатна речовина, що вступає в реакції сполучення, заміщення водню, окиснення.

4.1 Фізико-хімічні основи синтезу аміаку

В процесі визначення фізико-хімічних характеристик синтезу аміаку реакцію (4.1) звичайно записують відносно 1 моля NH_3 :



Дана реакція протікає з виділенням тепла й зменшенням об'єму. Згідно з реакцією (4.2) на утворення 1 кг азоту в складі аміаку витрачається $2,4 \text{ нм}^3$ водню й $0,8 \text{ нм}^3$ азоту; при цьому виділяється близько $3,27 \text{ Дж}$ тепла.

Реакція газова, гомогенна, зворотна й екзотермічна. Процес каталітичний, протікає в присутності специфічного каталізатора.

Рівновага. Реакція синтезу аміаку відноситься до класу зворотних рівноважних реакцій, які проходять з виділенням тепла і зменшенням об'єму. Відповідно до принципу Ле-Шательє, рівновага реакції синтезу аміаку зміщується вправо зі зниженням температури й підвищенням тиску, що переконливо демонструється графічними залежностями, наведеними на рис. 4.3.

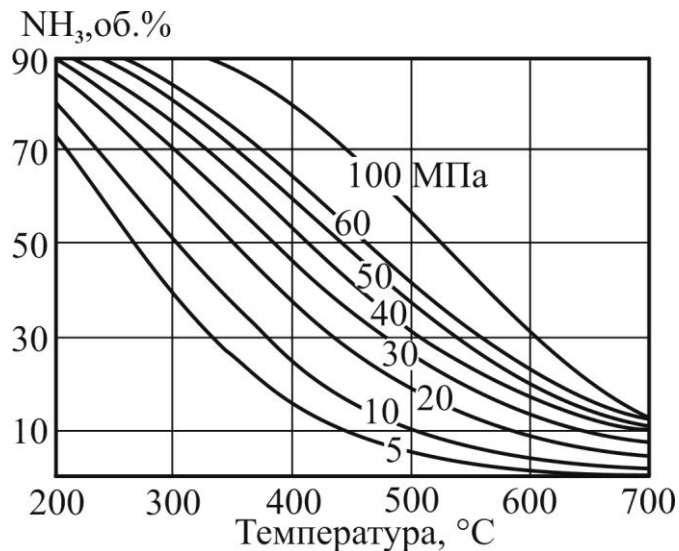


Рис. 4.3 – Залежність рівноважних концентрацій аміаку від температури й тиску синтезу

У зв'язку з величезним практичним значенням вивченню рівноваги реакції синтезу аміаку (4.2) протягом тривалого часу приділялася велика увага й присвячено багато теоретичних і експериментальних робіт.

На основі своїх експериментальних даних Ларсон і Додж запропонували рівняння ізохори для обчислення константи рівноваги синтезу аміаку:

$$\lg \sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \cdot \lg T + \beta \cdot T - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + I. \quad (4.3)$$

Характер цього рівняння схожий і близький до рівняння ізохори Вант-Гоффа: теж степеневий поліном, однак, у нього введені коефіцієнти β та I , що залежать від тиску (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Залежності коефіцієнтів β та I від тиску

P, МПа	1	10	30	60	100
β	0	$1,256 \cdot 10^{-4}$	$1,256 \cdot 10^{-4}$	$1,086 \cdot 10^{-4}$	$2,683 \cdot 10^{-3}$
I	-1,293	-2,113	-2,206	-3,059	-4,273

Отже, якщо відомі тиск і середня температура процесу, то можна розрахувати константу рівноваги. За низького тиску рівняння (4.3) перетворюється в рівняння ізохори Вант-Гоффа, тому що константа рівноваги буде функцією тільки температури.

Рівноважний вміст аміаку в процесі його синтезу з стехіометричного співвідношення азоту й водню в суміші $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ може бути обчислений за рівнянням:

$$K = \frac{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}, \quad (4.4)$$

де P_{N_2} , P_{H_2} , P_{NH_3} – відповідно парціальний тиск N_2 , H_2 , NH_3 .

Парціальний тиск компонентів реакції залежно від концентрації газів C_{N_2} , C_{H_2} , C_{NH_3} (в %) і загального тиску газової суміші P (в МПа) може бути виражений в такий спосіб:

$$P_{\text{N}_2} = \frac{C_{\text{N}_2} \cdot P}{100}; P_{\text{H}_2} = \frac{C_{\text{H}_2} \cdot P}{100}; P_{\text{NH}_3} = \frac{C_{\text{NH}_3} \cdot P}{100}. \quad (4.5)$$

Тоді константу рівноваги можна розрахувати за рівнянням:

$$K_P = \frac{C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3 \cdot P^2}{C_{\text{NH}_3}^2 \cdot 10^4}. \quad (4.6)$$

Для розв'язання рівнянь відносно концентрації необхідно використати такі додаткові рівняння:

$$C_{\text{H}_2} + C_{\text{N}_2} + C_{\text{NH}_3} = 100 \% ; \quad (4.7)$$

$$C_{\text{N}_2} = \frac{100 - C_{\text{NH}_3}}{4}, C_{\text{H}_2} = \frac{3}{4} \cdot (100 - C_{\text{NH}_3}), C_{\text{H}_2} : C_{\text{N}_2} = 3. \quad (4.8)$$

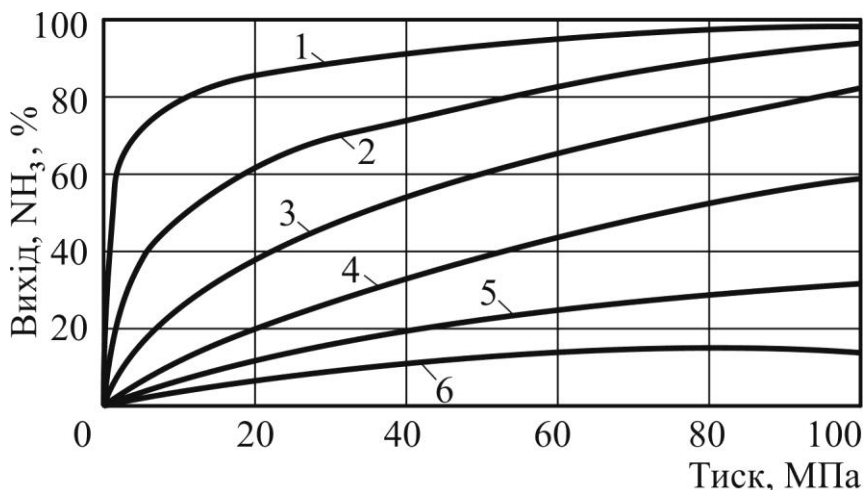
Підставивши ці вирази C_{N_2} і C_{H_2} в рівняння (4.6), отримуємо рівняння рівноваги:

$$K_p = \frac{100 - C_{NH_3}}{4} \cdot \left[\frac{3}{4} \cdot (100 - C_{NH_3}) \right]^3 \cdot P^2 \cdot C_{NH_3}^2 \cdot 10^4 \quad (4.9)$$

У рівнянні (4.9) усе виражено через рівноважну концентрацію аміаку C_{NH_3} . Розв'язуючи це рівняння відносно рівноважної концентрації аміаку, одержуємо повне квадратне рівняння:

$$C_{NH_3}^2 - 200 \cdot C_{NH_3} - \frac{\sqrt{K_p}}{P} \cdot C_{NH_3} + 10^4 = 0 \quad (4.10)$$

Якщо зробити розрахунок за рівнянням (4.10) для всіх температур і тисків, то одержимо залежність рівноважного виходу аміаку за стехіометричного складу АВС від температури та тиску. Ця залежність може бути представлена графіком $C_{NH_3}^* = f(T, P)$ (рис. 4. 4).



1 – $T = 473$ К; 2 – $T = 573$ К; 3 – $T = 673$ К; 4 – $T = 773$ К; 5 – $T = 873$ К; 6 – $T = 973$ К.

Рис. 4.4 – Залежність рівноважного виходу аміаку за стехіометричного складу ($H_2 : N_2 = 3$) від температури та тиску

В промислових умовах рівновага не досягається, і практично вихід аміаку становить 15–17 % об., тобто на виході з колони синтезу у суміші газів міститься 83 – 85 % об. АВС. Тому виникає необхідність в особливій циркуляційній технологічній схемі відділення синтезу. Одержаний у результаті синтезу аміак конденсують і відокремлюють від суміші газів, яку

циркуляційним компресором знову повертають у виробничий цикл, приєднуючи її до свіжої азотоводневої суміші.

Несприятливий вплив на стан рівноваги спричиняє наявність у промисловому синтез-газі (азотоводневій суміші) домішок інертних компонентів – метану й аргону. Хоча вони й не беруть участі в реакціях, але поступово накопичуючись в циклі, вони розбавляють реакційну суміш і дуже істотно зменшують рівноважну концентрацію аміаку (табл. 4.4).

До зниження рівноважного вмісту аміаку приводить також відхилення азотоводневої суміші від стехіометричного складу $H_2 : N_2 = 3 : 1$.

Таблиця 4.4 – Рівноважні концентрації аміаку в суміші стехіометричного складу

Температура, °С	Рівноважна концентрація NH_3 (% об.) за тиску, МПа			
	10	20	30	40
0 % інертів				
360	35,10	49,62	58,91	65,72
400	25,37	38,82	48,18	55,39
440	17,92	29,46	38,18	45,26
480	12,55	21,91	29,52	36,03
520	8,32	16,13	22,48	28,14
560	6,27	11,88	16,99	21,73
600	4,53	8,80	12,84	16,72
10 % інертів (7 % CH_4 + 3 % Ar)				
360	28,63	40,53	48,14	53,70
400	20,68	31,71	39,38	45,29
440	14,60	24,06	31,21	37,02
480	10,22	17,88	24,14	29,48
520	7,18	13,16	18,38	23,04
560	5,10	9,68	13,88	17,79
600	3,69	10,49	10,49	13,68

Тепловий ефект реакції. Утворення аміаку з азоту й водню відбувається з виділенням значної кількості тепла. В адіабатичних умовах в процесі утворення 1 % об. аміаку температура реакційної суміші підвищується в середньому на 14,5 °С. Сумарний тепловий ефект синтезу аміаку визначається двома величинами: позитивним тепловим ефектом реакції $Q_p = -\Delta H$ й негативною теплотою змішування утвореного аміаку з азотоводневою сумішшю $Q_{зм}$. Величина Q_p залежить тільки від температури й тиску; величина $Q_{зм}$ – від температури, тиску і концентрації аміаку в суміші. За низького тиску значення теплоти змішування дуже малі, за високого тиску вони істотно зростають і їх необхідно враховувати.

Теплофізичні властивості реакційних газових сумішей. В процесі проектуванні хімічних виробництв близько 50 % вихідних даних становлять дані про теплофізичні властивості речовин, від яких багато в чому залежить точність розрахунків апаратури. Оскільки реакційні газові суміші з аміаком є типовими газовими розчинами й поводяться відмінно від ідеальних газових розчинів (особливо за характерного для синтезу аміаку високого тиску), в процесі вивчення їх властивостей виникають деякі труднощі, і ще не всі властивості математично описані з достатньою точністю.

4.2 Каталізатори, механізм і кінетика синтезу аміаку

Каталізатор синтезу аміаку можна назвати "серцем установки або серцем процесу". За заданих потужності й тиску він не тільки прямо визначає область робочих температур і тип реактора, але й через вимоги до чистоти газу впливає на попередні стадії одержання синтез-газу. І хоча часткові витрати на каталізатор у порівнянні із загальними витратами на сучасних агрегатах незначні, економічність усього виробництва багато в чому залежить від властивостей каталізатора синтезу аміаку.

Вимоги до промислових каталізаторів синтезу аміаку такі:

1. Висока каталітична активність за можливо найнижчої температури, що дозволяє використовувати зміщення рівноваги реакції (4.1) в сторону утворення аміаку внаслідок зниження температури.

2. Стійкість до дії каталітичних отрут – речовин, які у вигляді домішок, містяться навіть у добре очищеному синтез-газі та в сировині для приготування каталізатора, – тому що вони різко знижують активність каталізатора.

3. Висока стійкість (збереження активності під час перегрівання або довгострокової роботи за високих температур) і механічна міцність на роздавлювання й стирання.

4. Тривалий термін служби, що визначається відповідністю каталізатора вимогам пунктів 2 і 3. Цей показник має особливо важливе значення для агрегатів великої одиничної потужності, у яких через жорсткі робочі умови можлива передчасна дезактивація каталізатора. Вона приводить до простою агрегату для заміни каталізатора, падінню потужності та погіршенню економічних показників виробництва.

Каталітичну активність у процесі синтезу аміаку проявляють багато елементів таблиці Д.І. Менделєєва. Порівняно високу активність мають метали VI, VII і VIII груп, серед яких найбільшою активністю характеризуються Fe, Ru, Re, Os, Mo, V та інші. У даний час у промисловості знайшли застосування залізні плавлені багатокомпонентні каталізатори. Пористе залізо, отримане відновленням магнетиту Fe_2O_3 за температури 300 – 400 °С, має високу активність, має кубічну кристалічну структуру, що властива Fe_3O_4 , але не затримує атомів кисню. В таких кристалах знаходяться енергетично неврівноважені атоми заліза; створюване ними енергетичне поле і визначає каталітичну активність заліза.

Поверхня відновленого залізного каталізатора складається із частково з'єднаних первинних кристалів розміром 10 – 100 нм, проміжні простори між якими утворюють взаємозалежну систему пор. Радіус пор – 5 – 100 нм; пори становлять 30 – 40 % об'єму зерна каталізатора; питома поверхня пор відновленого технічного каталізатора 10 – 20 м²/г.

Для тривалої роботи каталізатора й перешкодженню переходу його активних центрів у неактивний стан, до складу каталізатора в процесі його виготовлення вводять спеціальні активуючі добавки – промотори.

Як промотори залізних каталізаторів застосовують оксиди амфотерного й кислотного характеру (алюмінію, титану, кремнію) і оксиди лужноземельних металів (калію, натрію, кальцію, магнію). Структуроутворюючі промотори (Al₂O₃, SiO₂, MgO) збільшують питому поверхню каталізатора, підвищують його термостійкість та стійкість до каталітичних отрут, але знижують питому каталітичну активність. Модифікуючі промотори (K₂O, CaO та інші) збільшують питому каталітичну активність поверхні, але зменшують питому поверхню, знижують термостійкість і стійкість до каталітичних отрут.

Наприклад, алюмінію оксид (Al₂O₃), який важко відновлюється, обволікає кристали заліза, що утворилися, тонкою оксидною плівкою, яка ускладнює взаємодію між атомами заліза й тому сповільнює ріст кристалів. За відсутності в каталізаторі Al₂O₃ його питома поверхня в процесі синтезу аміаку скорочується з 15 м²/г до 0,5 м²/г. Оскільки Al₂O₃ не бере участі у реакції, але може затримувати на поверхні каталізатора утворений NH₃, його оптимальна кількість у сплаві з Fe₂O₃ становить 2 – 4 %.

Активуєча дія калію оксиду (K₂O) обумовлена тим, що він сприяє видаленню з поверхні каталізатора утвореного NH₃ у газовий об'єм. Кількість K₂O, що вводиться в каталізатор, повинна бути пропорційна добавці Al₂O₃.

Отже, оскільки вплив структуроутворюючих і модифікуючих промоторів протилежний, умовою одержання високоефективного каталізатора є дотримання їх оптимальних кількостей й співвідношень.

4.2.1 Дезактивація каталізатора

Дезактивація каталізатора виявляється в зменшенні виходу аміаку в результаті зниження активності і питомої поверхні каталізатора. Цей процес залежить від хімічного складу каталізатора і складу реагуючої суміші, а також від умов експлуатації. Дезактивація обумовлена отруєнням каталізатора і рекристалізаційними процесами в каталізаторі.

У промислових умовах реакційна суміш містить, як правило, кисневмісні сполуки – O₂, CO, CO₂. В процесі синтезу аміаку вони гідруються за реакціями:





При цьому утворюється водяна пара, яка є отрутою для каталізатора. Приймається, що в присутності водяної пари встановлюється рівновага:



В цьому випадку частину поверхні каталізатора займає активний кисень, що і зменшує утворення аміаку. Вміст кисневмісних сполук у промислових умовах, як правило, не перевищує $100 - 150 \text{ см}^3/\text{м}^3$. За такої їх концентрації короткочасне отруєння практично зворотне: активність каталізатора цілком відновлюється під час роботи на чистому газі. Якщо ж отруєння триває довго (не дні, а тижні), то виникає деякий постійний ефект, і активність каталізатора в процесі роботи на чистому газі відновлюється не цілком. Отже, внаслідок дії водяної пари на залізні каталізатори синтезу аміаку майже у всіх випадках поряд з явищем зворотного отруєння спостерігається і незворотне зниження активності каталізатора.

Оскільки структуроутворюючі промотори (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO) підвищують стійкість до отруєння водяною парою, а модифікуючі лужні (K_2O , CaO) діють протилежно, стійкість каталізатора до незворотного отруєння водяною парою залежить від вмісту і співвідношення цих промоторів.

Залежність дезактивації від часу і концентрації отрути носить експоненціально загасаючий характер. Дезактивація під впливом водяної пари в більшому ступені спостерігається за відносно низьких температур синтезу $350 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Отже, більш активні ділянки каталізатора, що працюють за більш низьких температур, виявляються менш стійкими до отрут і під час переходу на чисту азотоводневу суміш не регенеруються. Менш активні ділянки, що працюють за більш високої температури, більш стійкі до отрут і під час переходу на чисту суміш в основному регенеруються. Оскільки в процесі дезактивації в першу чергу руйнуються високоактивні ділянки поверхні, у промисловому процесі бере участь каталізатор зниженої активності.

З домішок, що потрапляють у каталізатор із сировини для його виготовлення, найбільш негативно впливає сірка: $0,03 \text{ \% S}$ знижують активність біль ніж на 30 \% , за $0,6\%$ сірки каталізатор втрачає активність майже цілком. Сірка може потрапляти також з газової фази у вигляді сірководню. Механізм отруєння сіркою зв'язаний із блокуванням поверхні і носить незворотний характер. Отже, поряд з оптимальною кількістю і співвідношенням промоторів, чистота вихідної сировини має визначальне значення для одержання каталізатора високої якості.

У процесі експлуатації особливу увагу звертають на потрапляння в синтез-газ мастил з компресора. Мастила – суміш вищих вуглеводнів з незначним вмістом сірчаних сполук, які, розкладаючись за високих температур, викликають незворотне отруєння, що призводить до стійкої втрати активності залізного каталізатора.

У сучасних великотоннажних агрегатах дезактивація настає головним чином унаслідок рекристалізаційних процесів, що проходять за високих температур і тисків у присутності водяної пари. При цьому збільшується швидкість спікання заліза, йде незворотний процес збільшення кристалів, змінюється хімічний склад мінеральних фаз. Тому перегрівання і тривала робота за високих температур призводять до постійного зменшення поверхні і активності каталізатора.

Для збереження високої активності каталізатора протягом всього періоду експлуатації необхідно в промислових умовах забезпечити гранично можливе з економічної та технічної точок зору очищення азотоводневої суміші від кисневмісних сполук. Гранично припустима концентрація вуглецю оксидів у свіжому синтез-газі не повинна перевищувати 20 ppm (1 ppm – це 1 мільйонна частка). Таке очищення АВС від кисневмісних отрут здійснюють в процесі промивання газу рідким азотом чи каталітичним способом (перед каталізом) у колоні передкаталізу за реакціями (4.11 – 4.13) з наступною конденсацією водяної пари у водяному холодильнику.

4.2.2 Технологія одержання промислового каталізатора синтезу аміаку

Традиційна технологія одержання промислового каталізатора синтезу аміаку включає три основних стадії:

1. Одержання оксидної форми.
2. Відновлення оксидної форми до активної металевої форми.
3. Формування стаціонарного стану протягом усього періоду експлуатації, тому що умови синтезу постійно впливають на склад й властивості каталізатора.

Всі три стадії спрямовані на одержання каталізатора, що має максимальну надлишкову вільну енергію.

Одержання оксидної форми здійснюється в процесі сплавлення за високих температур (1300 – 1700 °) оксидів Fe_3O_4 чи технічно чистого заліза з оксидами елементів, що є промоторами. Принципова схема виготовлення каталізатора показана на рис. 4.5. Залізний пруток, розміщений у полум'ї газового пальника 4, розігрівається до червоного кольору. На розпечене до червоного кольору залізо подається кисень трубкою 3. Залізо за рахунок реакції окиснення плавиться й у вигляді крапель потрапляє у тигель; у тиглі знаходиться розплав Fe_3O_4 . Потім у розплав додають відповідні промотори.

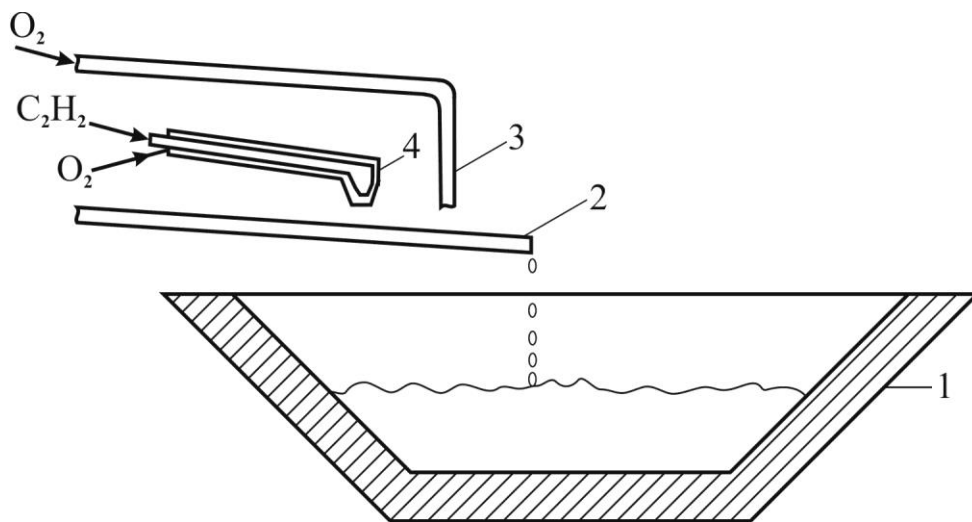
Окиснення заліза протікає за реакцією:



В окисненому неактивному стані каталізатор містить 90 – 93 % Fe_3O_4 та 7 – 10 % промоторів. Далі каталізатор відновлюють до активного металевого стану.

Процес відновлення є найважливішою стадією формування каталізатора. Звичайне відновлення здійснюється в реакторах синтезу аміаку чистим синтез-

газом внаслідок підвищення тиску від 10 до 30 МПа і температури від 380 до 500 °С. При цьому здійснюється видалення кисню, значна перебудова атомів і утворення високопористого α -заліза за реакцією:



1 – промисловий тигель; 2 – пруток; 3 – трубка подачі кисню; 4 – газовий пальник.

Рис. 4.5 – Принципова схема виготовлення каталізатора із пруткового заліза

Поряд з генерацією активних центрів одночасно відбувається і їх дезактивація під впливом продукту реакції – H_2O . Тому строго контрольована концентрація H_2O у газі, що відходить, не повинна перевищувати 0,3 – 0,4 % об.

Сучасні реактори синтезу аміаку вміщують більше 100 т каталізатора, відновлення якого продовжується 8 – 10 діб. Оскільки цей час втрачається для випуску продукції, освоєний і альтернативний варіант – попереднє відновлення каталізатора в спеціальних апаратах з виготовленням відновленого каталізатора. Однак такий каталізатор має пірофорні властивості (самозаймання на повітрі), у зв'язку із чим перед вивантаженням його необхідно пасивувати. Для пасивації використовують чистий азот, у який строго дозується кисень; температура пасивації не повинна перевищувати 100 °С. Завантаження реактора відновленим каталізатором роблять лише до відновлення цього частково окисненого каталізатора і переводять в активний стан, що вимагає в середньому лише 30 – 40 год.

4.2.3 Марки і характеристики промислових каталізаторів

Найпоширенішими у виробництві аміаку, як в Україні, так і за кордоном є плавлені залізооксидні промотовані каталізатори. Промисловістю СНД і України випускаються в основному каталізатори двох марок – СА-1 (середньотемпературний) і СА-2 (високотемпературний). Каталізатор СА-1 є тричі промотованим каталізатором (Al_2O_3 , K_2O , CaO), до складу якого можуть входити в якості домішок SiO_2 і MgO . Він призначений для роботи за температур 400 – 550 °С і тиску 60 МПа. Каталізатор СА-1 випускається у вигляді зерен неправильної форми (дроблений каталізатор) і гранул округлої форми (гранульований каталізатор) в окисненому (тип СА-1) або попередньо відновленому (тип СА-1В) стані. Основні характеристики каталізатора СА-1 наведені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Основні характеристики каталізатора СА-1

Показники	СА-1 окиснений		СА-1В відновлений	
	гранульований	дроблений	гранульований	дроблений
Вміст, FeO, %	32 – 38	32 – 38	72	72
Насипна щільність, т/м ³	2,0 – 3,0	2,5 – 3,0	1,5 – 2,4	1,8 – 2,4
Питома поверхня, м ² /г	0,1	0,1	10 – 15	10 – 15
Пористість, %	–	–	30	30
Механічна міцність:				
швидкість стирання, %/хв	0,5	2,0	1,0	3,5
умовна міцність на роздавлювання, МПа	40,0	22,0	44,0	26,0

Каталізатор СА-2 призначений для роботи за температур вище 475 °С; він досконаліший ніж марка СА-1 за термостійкістю завдяки збільшенню вмісту структуроутворюючих промоторів (Al_2O_3 і MgO) і введенню до складу каталізатора V_2O_5 . Каталізатор СА-2 випускається в дробленій формі в окисненому (СА-2) і відновленому (СА-2В) стані.

Гранульовані каталізатори мають товарні фракції 1 – 3, 3 – 5, 5 – 7, 7 – 10 мм; дроблені – 3 – 5, 5 – 7, 7 – 10, 10 – 15 мм. У порівнянні з дробленим гранульований каталізатор має значно більш високу механічну міцність на стирання і, як наслідок, більш низький гідравлічний опір шару однакового зерніння. Активність каталізаторів характеризується концентрацією аміаку на виході зі стандартизованої установки синтезу аміаку. Порівняння показує, що різні каталізатори мають практично однакову активність: температурі 500 °С відповідає 19,5 – 20,0 % об. NH_3 . Це пояснюється незначною розбіжністю

каталізаторів за хімічним складом і методом приготування. Термін служби каталізаторів СА-1 і СА-2 складає залежно від умов експлуатації 2 – 5 років.

За кордоном аналогами каталізатора СА-1 є марки С-73-1 (США), ІСІ-35-4 (Англія), КМ-ІІ і КМ-VІІ (Данія); аналогом каталізатора СА-1В вважається каталізатор датської фірми "Торсое" КМІR. Каталізатори СНД і західних фірм близькі за своїм хімічним складом і властивостями.

4.2.4 Механізм каталітичної реакції синтезу аміаку

Енергія потрійного зв'язку в молекулі азоту дуже велика (940 кДж/моль), чим у значній мірі обумовлена висока міцність і хімічна інертність вільного азоту. Навіть за 3000 °С ступінь дисоціації молекули азоту на реакційноактивні атоми не перевищує 0,1 %. Тому для проведення синтезу аміаку в гомогенній газовій фазі необхідна величезна енергія активації. Але навіть за екстремальних температур і технічно досяжних тисків через несприятливе положення термодинамічної рівноваги теоретично досяжний вихід аміаку мізерно малий. Цим і пояснюються численні невдалі первісні спроби синтезу аміаку без каталізатора. Однак хімічна інертність азоту обумовлена не стільки міцністю всього потрійного зв'язку, скільки дуже великою міцністю першого зв'язку, що складає приблизно 523 кДж/моль (енергія другого зв'язку ~ 258 кДж/моль, третього – 159 кДж/моль). Після розриву першого зв'язку і його значного ослаблення (наприклад, в процесі хемосорбції на поверхні активного каталізатора) азот набуває більш високу реакційну здатність. В процесі синтезу аміаку на промисловому залізному каталізаторі необхідна енергія активації складає вже 167,5 кДж/моль; їй відповідає температурна область перебігу реакції 400 – 500 °С.

Механізм каталітичної реакції синтезу аміаку був остаточно з'ясований лише в 1983 р. – через 70 років після пуску в експлуатацію першої виробничої установки. Найбільш розповсюдженим є уявлення про те, що механізм синтезу аміаку на залізному каталізаторі включає такі стадії:

1. Підведення реагентів шляхом конвекції і дифузії з ядра газового потоку через ламінарний суміжний шар до зовнішньої поверхні каталізатора і далі через систему пор – до внутрішньої поверхні зерна.

2. Дисоціативна адсорбція азоту і водню за реакціями:



3. Поверхневі реакції:





4. Десорбція аміаку за схемою:



5. Відвід продукту через систему пор і ламінарний суміжний шар у ядро газового потоку.

За допомогою сучасних спектроскопічних методів дослідження було встановлено, що визначальною (лімітуючою) стадією, якщо система не дуже вилучена від рівноваги, є дисоціативна адсорбція азоту, що приводить до утворення поверхневих нітридів N_s . Хемосорбовані на поверхні каталізатора атоми N_s істотно більш реакційноздатні, ніж молекулярний азот. Вони реагують з такими ж дисоціативно адсорбованими атомами водню у три послідовні стадії з утворенням аміаку, який на останній стадії десорбує у газову фазу. Отже, функція каталізатору в процесі синтезу аміаку полягає в утворенні на каталітичній поверхні атомів нітридної сполуки, яка потім гідрується в аміак.

4.2.5 Кінетика процесу синтезу аміаку

Знання кінетики має велике значення для вирішення технічних проблем проектування реакторів синтезу аміаку, визначення оптимальних керуючих параметрів і організації автоматизованого контролю виробництва. Кінетичні рівняння дозволяють прогнозувати вплив змін параметрів промислового процесу на швидкість утворення аміаку в реакторі.

На основі різних уявлень про механізм реакції і різних емпіричних оцінок у ХХ ст. було запропоновано велику кількість кінетичних рівнянь синтезу аміаку. Перше придатне для розв'язання технічних завдань кінетичне рівняння було отримано в СРСР М.І. Тьомкіним і В.М. Пижовим у 1939 р. Виведення цього рівняння для реакції вигляду (4.1) було виконано на основі математичного описання проходження стадії, що лімітує (4.17), на енергетично неоднорідній поверхні каталізатора:

$$\omega_{\text{кін}} = k_1 \cdot p_{\text{N}_2} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \cdot \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha}, \quad (4.23)$$

де $\omega_{\text{кін}}$ – швидкість реакції, кмоль $\text{NH}_3 / (\text{м}_{\text{кат}}^2 \cdot \text{год})$;

k_1 – константа швидкості прямої реакції, кмоль $\text{NH}_3 / (\text{м}_{\text{кат}}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{атм}^{1+\alpha})$;

k_2 – константа швидкості зворотної реакції, кмоль $\text{NH}_3 \cdot \text{атм}^{1-\alpha} / (\text{м}_{\text{кат}}^2 \cdot \text{год})$;

p_{N_2} , p_{H_2} , p_{NH_3} – парціальні тиски N_2 , H_2 , NH_3 , атм;

α – постійна, що характеризує ступінь покриття поверхні каталізатора азотом; як правило, для залізного каталізатора $\alpha = 0,5$.

Область застосування рівняння (4.23) поблизу рівноваги цілком відповідає умовам промислового синтезу, де вміст NH_3 не буває менше 2 – 3 %.

В процесі подальшого вивчення кінетики синтезу аміаку з урахуванням отруйної дії кисневмісних сполук і рівноваги (4.14) М.І. Тьомкіним з співробітниками на основі рівняння (4.23) було отримане таке кінетичне рівняння:

$$\omega_{\text{кін}} = \frac{k_1 \cdot p_{\text{N}_2} - k_2 \cdot \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3} \right)}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} + \frac{A \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^\alpha}, \quad (4.24)$$

де $p_{\text{H}_2\text{O}}$ – парціальний тиск H_2O , атм;

A – константа, що враховує отруєння.

Для залізного каталізатора константу A визначають за формулою:

$$A = A_0 \cdot e^{\frac{8930}{T}}. \quad (4.25)$$

За $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ рівняння (4.24) переходить у рівняння (4.23). Внаслідок зниження температури отруйна дія водяної пари підсилюється.

Швидкість гетерогенного каталізу визначається не тільки швидкістю хімічного перетворення на поверхні каталізатора. Але і швидкістю супутніх транспортних стадій підведення реагентів і відведення продукту. В промислових умовах за великої лінійної швидкості газового потоку і високого тиску опір ламінарного суміжного шару дуже малий. Швидкість дифузії в порах (внутрішньої дифузії), навпроти, порівняна зі швидкістю хімічного перетворення, і тому її необхідно враховувати в розрахунках кінетики.

Існують три області перебігу процесу на зерні каталізатора:

1. Дифузійна область – швидкість внутрішньої дифузії значно менше швидкості хімічного перетворення. При цьому сповільнюється відведення аміаку, що утворився, з глибини зерна в газовий потік, усереднені зерна створюється висока концентрація аміаку, що перешкоджає проникненню всередину реагентів – азоту і водню. Синтез аміаку в глибині зерна під впливом внутрішньодифузійного гальмування сповільнюється або цілком припиняється. Реакція проходить лише у вузькому (1 – 2 мм) приповерхневому шарі зерна. Основний об'єм каталізатора не використовується і є ніби баластом. Дифузійна

область спостерігається за високих температур, високої активності каталізатора, низького вмісту аміаку у вихідній суміші і для грубозернистих фракцій каталізатора.

2. Кінетична область – швидкість внутрішньої дифузії значно перевищує швидкість хімічного перетворення. Реакція перебігає в усьому об'ємі зерна, що може мати місце за низької температури і активності каталізатора, високого вмісту аміаку у вихідній суміші і для дрібнозернистих (1 – 3 мм) фракцій каталізатора.

3. Перехідна область – швидкості внутрішньої дифузії і хімічного перетворення порівняні; промисловий процес синтезу аміаку, як правило, проходить у перехідній області.

Кількісною оцінкою ролі внутрішньодифузійного гальмування є фактор ефективності η , що характеризує ступінь використання внутрішньої поверхні зерна каталізатора:

$$\eta = \frac{\omega_{\text{факт}}}{\omega_{\text{кін}}}, \quad (4.26)$$

де $\omega_{\text{факт}}$ – середня швидкість (фактична), що спостерігається на зерні каталізатора;

$\omega_{\text{кін}}$ – середня швидкість на зерні в кінетичній області (під час відсутності внутрішньодифузійного гальмування), обумовлена рівняннями (4.23) та (4.24).

Оцінка ступеня використання внутрішньої поверхні необхідна для раціонального підходу до вибору розмірів зерна каталізатора для промислового процесу. Для синтезу аміаку оптимальний розмір зерен, що відповідає перехідному режиму, забезпечує $\eta = 0,65 - 0,70$.

4.2.6 Вплив режимних параметрів на швидкість синтезу аміаку

Відповідно до закону дії мас збільшенню швидкості утворення аміаку сприяють високі парціальні тиски азоту і водню, які досягаються підвищенням загального тиску газу; збільшення ж вмісту аміаку у вихідній реакційній суміші призводить до гальмуючої дії (рис. 4.6). Підвищення температури в області низьких температур приводить до переважного збільшення швидкості прямої реакції. Внаслідок подальшого збільшення температури спостерігається переважне зростання швидкості зворотної реакції. За деякої температури, названою оптимальною, швидкість реакції синтезу аміаку досягає максимуму, потім знижується (рис. 4.7). Існування оптимальної температури характерне, як відомо, для зворотних екзотермічних реакцій. Кожному ступеню перетворення реагентів, кожній концентрації аміаку відповідає своя оптимальна температура; з підвищенням вмісту аміаку в реакційній суміші вона зменшується. Якщо об'єднати всі значення температур, що відповідають максимальній швидкості реакції, то на графіку в координатах "температура – концентрація аміаку"

одержимо лінію оптимальних температур – ЛОТ (рис. 4.8). Вона показує, що максимальну інтенсивність процесу синтезу аміаку забезпечує зменшення температури в міру перебігу реакції – "падаючий" температурний режим.

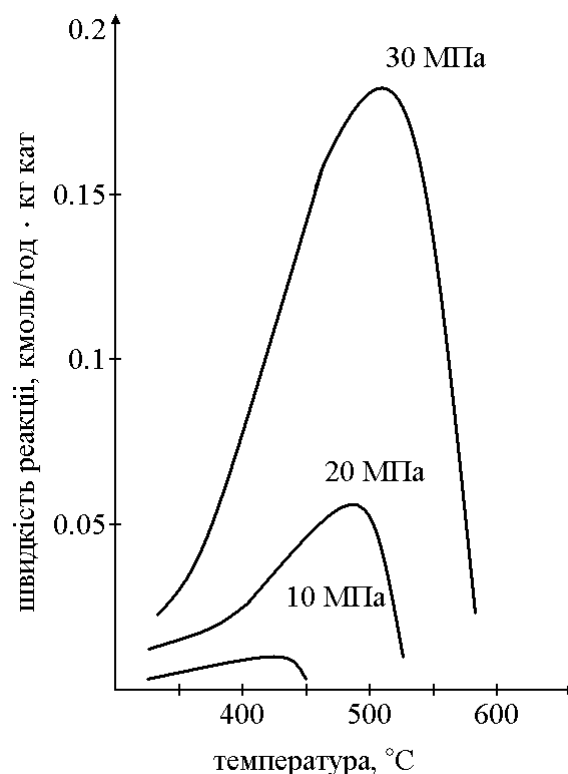
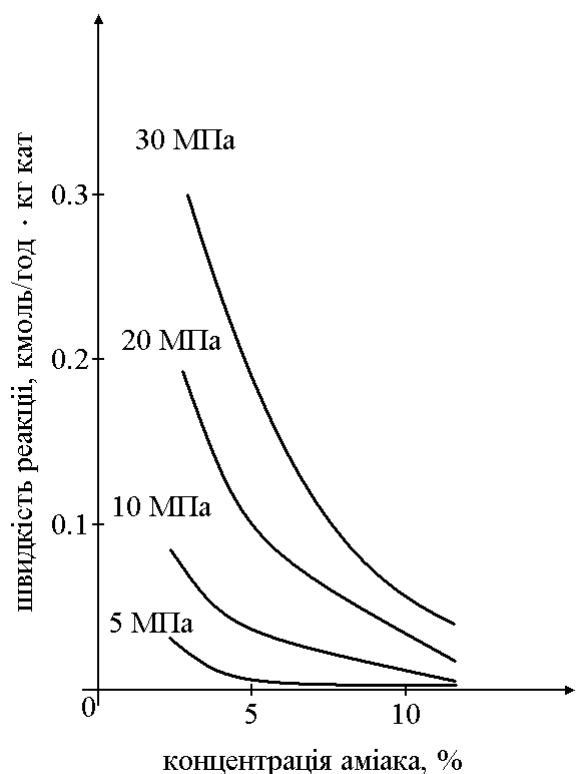


Рис. 4.6 – Залежність швидкості реакції синтезу аміаку за різних тисків: каталізатор КМ1 1,5 – 3 мм; вміст інертів 10 %; температура 400 °C

Рис. 4.7 – Залежність швидкості реакції синтезу аміаку за різних тисків: каталізатор КМ1 1,5 – 3 мм; вміст інертів 10 %; концентрація NH₃ 12 %

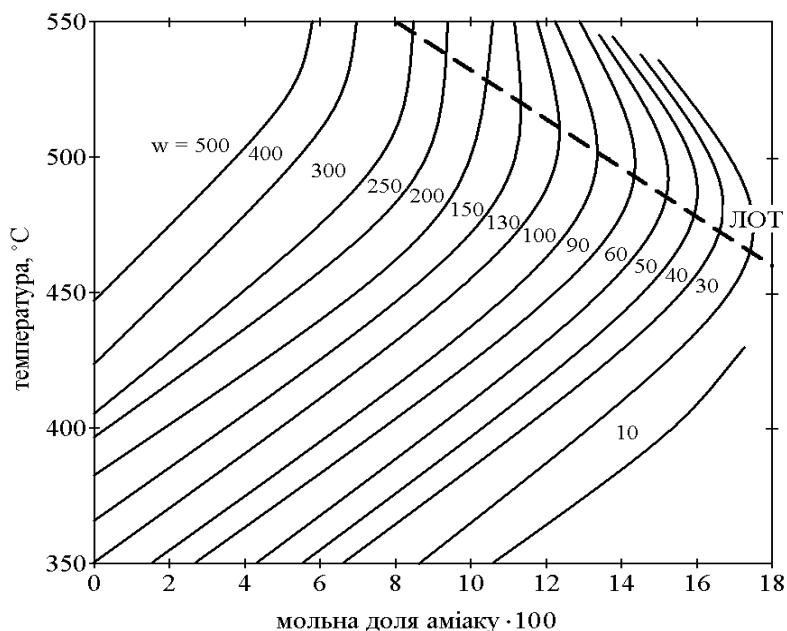


Рис. 4.8 – Залежність швидкості реакції синтезу аміаку w [кмоль / (год · м³ кат)] від температури реакції і концентрації аміаку на виході з реактора

Аналогічна ситуація спостерігається для залежності швидкості реакції від співвідношення парціальних тисків водню та азоту: існує оптимальне співвідношення водню та азоту, за якого швидкість реакції максимальна. За низького вмісту аміаку воно складає 1,5; за близьких до рівноважного – 3,0. Присутність інертних домішок у реакційній суміші рівнозначна зниженню загального тиску і призводить до зменшення швидкості реакції. Приблизно кожен відсоток інертних домішок зменшує швидкість реакції на 2 %.

4.3 Технологія синтезу аміаку

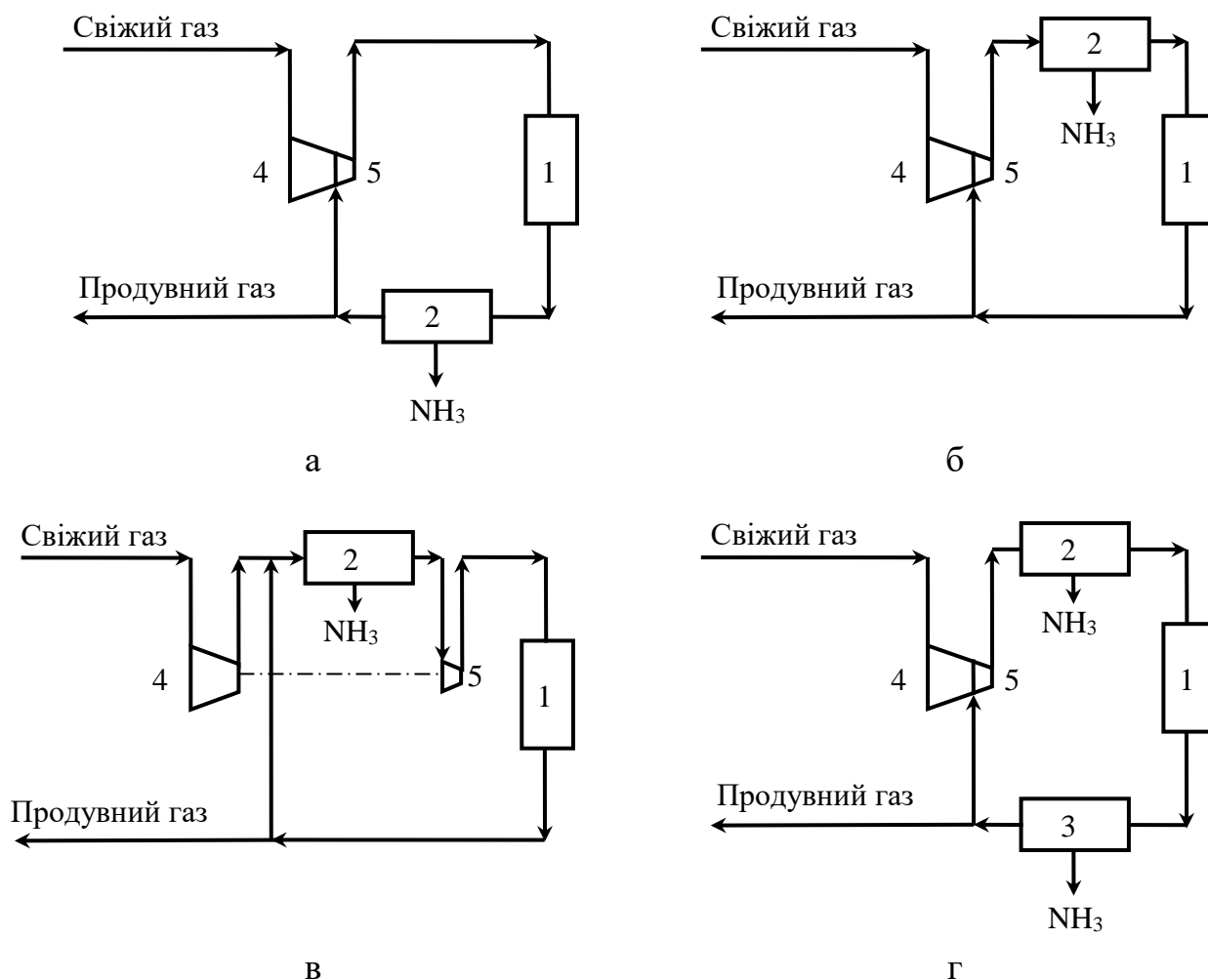
У теперішній час у світовій азотній промисловості синтез аміаку проводять в основному на установках продуктивністю 1360 – 1500 т/добу; окремі агрегати мають продуктивність 2000 т/добу, проектується агрегати – 3000 т/добу. В експлуатації знаходяться також побудовані раніше установки потужністю 600 т/добу та 900 т/добу.

Промислові схеми синтезу аміаку, незважаючи на різне технологічне та апаратурне оформлення, базуються на загальних принципах, що ґрунтуються на таких кінетичних та термодинамічних особливостях процесу:

- циркуляція газу;
- виділення аміаку з циркуляційного газу методом конденсації;
- видалення інертних компонентів, що накопичуються, з циклу унаслідок відбирання продувних газів;
- введення свіжого синтез-газу в цикл синтезу аміаку.

Оскільки реакція синтезу аміаку є зворотною, то повного перетворення азоту і водню в аміак за час їх одноразового проходження через реактор не відбувається. Рівновага процесу і кінетика його перебігу на промислових залізних каталізаторах обумовлюють можливість перетворення в аміак лише 20 – 40 % вихідної газової суміші. Для більш повного перетворення реакційних газів у аміак необхідна їх багаторазова циркуляція через реактор; при цьому аміак, що утворився, виділяється з газу, а газ, який залишився непрореагованим, доповнюється свіжим і отримана суміш знову направляється в реактор. Усі сучасні схеми синтезу аміаку є циркуляційними.

На рис. 4.9 зображені структурні схеми різної організації циклів синтезу аміаку. Побудова схеми деякою мірою залежить від ступеня очищення свіжого синтез-газу. Якщо свіжий синтез-газ практично не містить кисневмісних каталітичних отрут, його доцільно вводити в цикл безпосередньо перед реактором синтезу аміаку (рис. 4.9, а). Після реактора аміак виділяється охолодженням і конденсацією, а циркуляційний газ направляється в компресор рециклу. Це найкращий варіант з погляду мінімізації енерговитрат. Якщо свіжий синтез-газ містить кисневмісні каталітичні отрути, то, з огляду на можливість їхньої повної абсорбції рідким аміаком, стадію охолодження і конденсації розташовують між місцем введення свіжого синтез-газу і реактором синтезу аміаку (рис. 4.9, б). Найменша витрата енергії досягається в часто використовуваній схемі (рис. 4.9, в), в якій компресор рециклу розташовується відразу ж після конденсації аміаку.



а – цикл синтезу для чистого і сухого свіжого синтез-газу; б – виділення аміаку після компресора рециклу; в – виділення аміаку перед компресором рециклу; г – двоступінчаста конденсація аміаку.

1 – реактор з теплообмінником; 2 – виділення аміаку охолодженням і конденсацією; 3 – виділення аміаку конденсацією за звичайних температур; 4 – компресор свіжого синтез газу; 5 – компресор рециклу (циркуляційного газу).

Рис. 4.9 – Основні типи циркуляційних схем

Двоступінчаста конденсація, що включає водяне чи повітряне охолодження за звичайних температур і аміачне охолодження за знижених температур (рис. 4.9, г), має ряд переваг за середніх тисків синтезу 25 – 30 МПа. За високих тисків 45 – 50 МПа велика кількість аміаку може бути виділена лише водяним чи повітряним охолодженням.

Реактор є ядром установки синтезу аміаку: в ньому відбувається хімічне перетворення і одночасно гарячий газ, що прореагував, віддає своє тепло в окремій теплообмінній зоні реактора холодному газу, що надходить, надаючи йому температуру початку реакції ~ 400 °С. Реактор з таким самозабезпеченням теплом називають автотермічним.

Питома продуктивність реактора Π [$\text{кг NH}_3 / (\text{м}_{\text{кат}}^3 \cdot \text{год})$] розраховується за формулою:

$$\Pi = W \cdot \frac{C_{\text{NH}_3, \text{к}} - C_{\text{NH}_3, \text{п}}}{100 + k \cdot C_{\text{NH}_3, \text{к}}} \cdot \rho_{\text{NH}_3}, \quad (4.27)$$

де W – питома об'ємна витрата газу (навантаження за газом), $\text{нм}^3 / (\text{м}_{\text{кат}}^3 \cdot \text{год})$;

$C_{\text{NH}_3, \text{п}}$ – концентрація NH_3 на вході в реактор, % об.;

$C_{\text{NH}_3, \text{к}}$ – концентрація NH_3 на виході з реактора, % об.;

k – поправочний коефіцієнт, що враховує розходження молярних об'ємів аміаку та азотоводневої суміші, $k = 1,0316$;

ρ_{NH_3} – щільність газоподібного аміаку, $\rho_{\text{NH}_3} = 0,771 \text{ кг/нм}^3$.

Продуктивність реактора, що досягається, тісно пов'язана з розглянутою раніше залежністю швидкості реакції синтезу аміаку від режимних параметрів. На рис. 4.10 – 4.12 наочно показаний вплив тиску синтезу, вмісту інертних компонентів та кисневмісних домішок на концентрацію аміаку, що спостерігається в промислових умовах, у газіві, що прореагував. Високий тиск, чистота газу, а також співвідношення $\text{H}_2 : \text{N}_2 \approx 3:1$ є необхідними умовами досягнення високої продуктивності процесу.

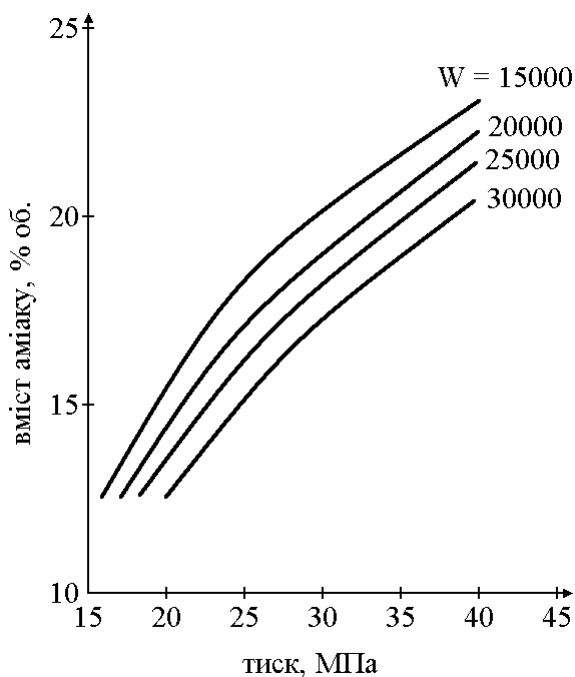


Рис. 4.10 – Залежність виходу NH_3 від тиску синтезу за різних навантажень за газом W [год⁻¹]; вміст інертів на вході в реактор 10 %

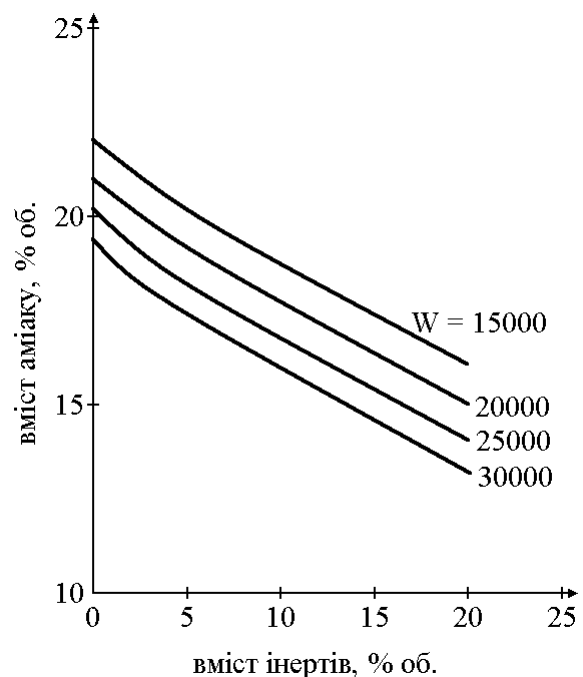


Рис. 4.11 – Залежність виходу NH_3 від вмісту інертів за різних навантажень за газом W [год⁻¹]; концентрація NH_3 на вході в реактор 3,5 %, тиск 30 МПа

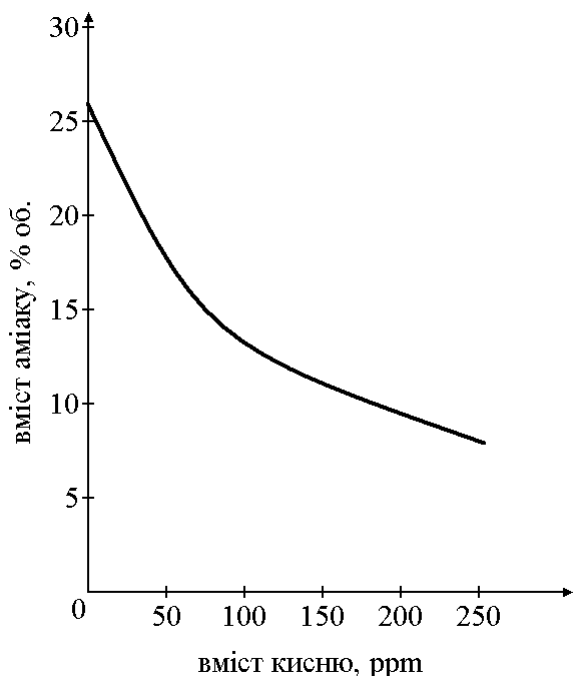


Рис. 4.12 – Залежність виходу NH_3 від вмісту кисню у всіх кисневмісних з'єднаннях у синтез-газі на вході в реактор

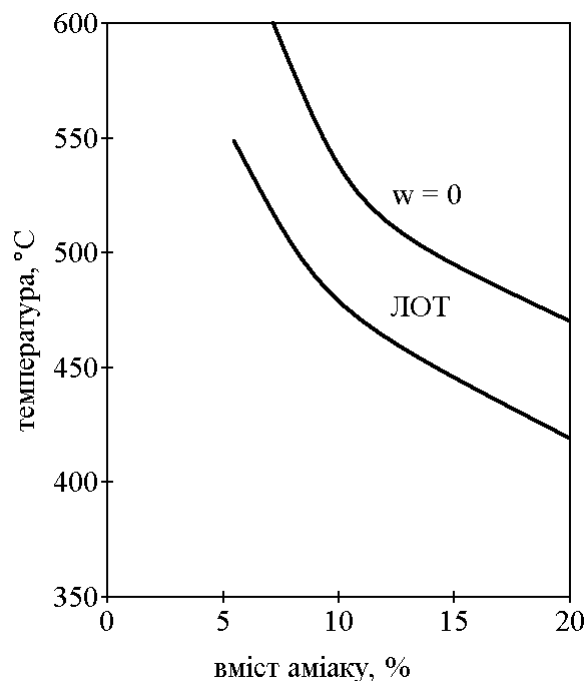


Рис. 4.13 – Ідеальний реактор: лінія рівноважних ($w = 0$) і оптимальних (ЛОТ) температур: тиск синтезу 20 МПа; вміст інертів 11 %

Особливу визначальну роль для забезпечення високопродуктивної роботи реактора відіграє організація оптимального температурного режиму, що відповідає лінії оптимальних температур ЛОТ (рис. 4.13). Реактор з оптимальним температурним режимом прийнято називати ідеальним. Очевидно, що реалізація ЛОТ на вході в реактор за концентрації NH_3 у вхідному потоці $\sim 3\%$ не здійсненна. Такі високі температури лише за рахунок теплообміну недосяжні і неприпустимі за умовами експлуатації каталізатора. Рішенням є підтримання на вході в реактор на початку процесу адіабатного теплового режиму, що створює високі температури, і організація "падаючого" температурного режиму, що відповідає ЛОТ, по висоті шару каталізатора. Ступінь наближення до ідеального реактора є найважливішим показником досконалості колон синтезу аміаку.

4.4 Типи реакторів синтезу аміаку

Реактор синтезу аміаку повинен забезпечувати авто термічність процесу, можливість створення близького до оптимального температурного режиму, високу продуктивність, підтримання в заданих межах регульованих параметрів. Надійність роботи протягом тривалого періоду експлуатації і т.п.

Зовні сучасні реактори – циліндричні апарати, що стоять вертикально, з внутрішнім діаметром 2400 мм, товщиною стінок 265 мм, висотою 19,4 м. Тому їх називають колонами синтезу аміаку.

Колона синтезу аміаку складається з корпусу високого тиску і вмонтованої в нього насадки, заповненої каталізатором. У більшості колон синтезу аміаку є внутрішні теплообмінники; в ряді випадків у реактор поміщають парові котли або пристрої для відводу тепла стороннім теплоносієм.

Корпус колони синтезу являє собою товстостінний циліндр, виготовлений з легованої сталі для забезпечення стійкості до знеуглецьованої дії на метал водню під високим тиском. Внутрішня насадка колони синтезу призначена для проведення процесу за визначеного температурного режиму і для захисту корпусу від впливу високих температур. Насадка складається з каталізаторної коробки і теплообмінника. В агрегатах потужністю до 600 т/добу всередині насадки помішають пусковий електронагрівач для розігріву газу в період пуску колони до температури початку реакції і проведення відновлення каталізатора. В агрегатах потужністю 1360 т/добу застосовують виносний газовий підігрівач.

Конструкції насадок, що застосовуються в даний час, можна розділити на дві групи:

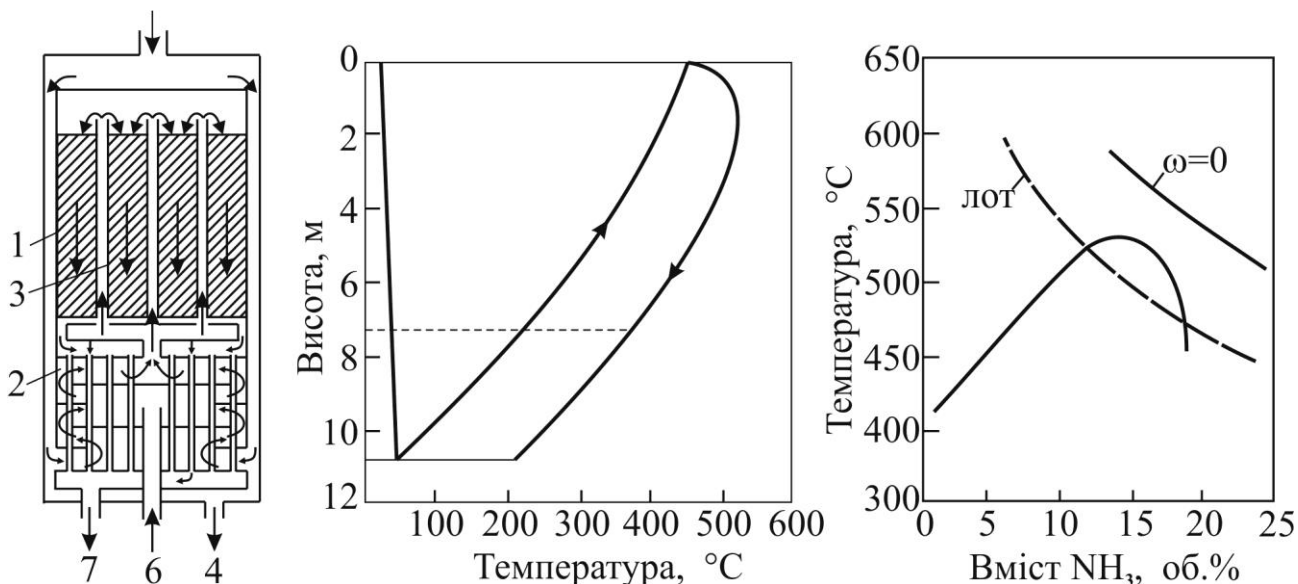
- трубчасті реактори з безупинним охолодженням шару каталізатора по всій довжині холодним газом, що надходить;
- поличні реактори з адіабатним тепловим режимом на полицях і проміжним охолодженням між полицями.

Серед трубчастих реакторів розрізняють також протитечійні і прямотечійні залежно від напрямку руху газових потоків; серед поличних – з непрямим охолодженням за допомогою теплообмінників та з прямим охолодженням введенням холодного газу.

Трубчастий реактор з протитечією (рис. 4.14). Основний потік газу входить знизу і надходить у протиструмний теплообмінник, де підігрівається гарячим газом, що прореагував.

Газ для охолодження корпусу подається зверху і з'єднується в теплообмінній зоні з основним потоком. Для регулювання температури на вході в шар каталізатора (температури початку реакції) передбачене введення ще одного холодного газового потоку (холодного байпасу), що після теплообмінника може змішуватися з уже нагрітим газом. Потім цей газ надходить у трубки для охолодження шару каталізатора. Тут за рахунок тепла шару каталізатора газ нагрівається до температури початку реакції, з якою надходить у шар каталізатора. Газ, що прореагував, після шару каталізатора віддає своє тепло в теплообміннику і залишає реактор. Порівняння описаного реактора з ідеальним (рис. 4.14, в) ясно показує, що недоліками цього типу реакторів є перегрів центральної і переохолодження нижньої зон каталізатора. Типовими представниками трубчастих реакторів з протитечією є TVA-реактор і Casale-реактор. Реактори подібної конструкції знайшли застосування в колонах передкаталізу у схемах без конденсації аміаку в аміачних випарниках; у великотоннажних агрегатах вони не застосовуються.

Трубчастий реактор з прямотечією (рис. 4.15) за своєю конструкцією подібний до протитечійного. Зміна напрямку потоку газу досягається використанням концентричних подвійних трубок – трубок Фільда.



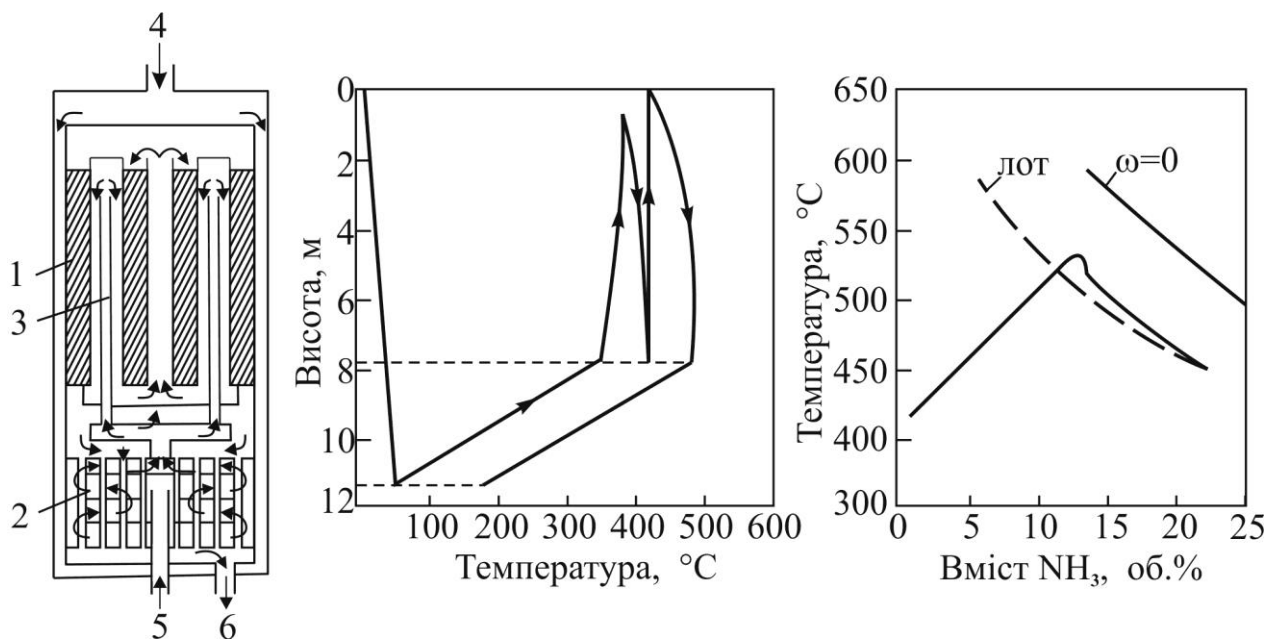
а – схема реактора: 1 – каталізаторна зона; 2 – внутрішній теплообмінник; 3 – охолоджувальні трубки; 4 – вхід основного газового потоку; 5 – газовий потік для охолодження корпусу; 6 – холодний байпас; 7 – вихід газу; б – зміна температури газу під час проходження через реактор; в – порівняння з ідеальним реактором.

Рис. 4.14 – Трубчастий реактор з протитечією

Після нагрівання в теплообміннику газ спочатку внутрішньою трубкою рухається уверх, а потім, охолоджуючи шар каталізатора, надходить вниз кільцевим простором між внутрішньою і зовнішньою трубками. У нижній частині він збирається і центральною трубкою направляє уверх в шар каталізатора. Після проходження каталізатора і теплообмінника газ залишає реактор. Рис. (4.15, в) наочно демонструє перевагу прототечійного реактора перед протитечійним: завдяки хорошій організації температурного режиму цей реактор наближається до ідеального. Типовим представником трубчастих реакторів з прототечією є NEC-реактор. Ці реактори знайшли широке застосування в агрегатах синтезу аміаку середньої потужності (100 – 300 т/добу) у СНД і за рубежом; у великотоннажних агрегатах такі конструкції використовуються край рідко. Загальним недоліком трубчастих реакторів є високий гідравлічний опір, обмежені можливості регулювання і висока чутливість до зміни режимних параметрів, що може призвести до втрати теплової стійкості і до загасання процесу.

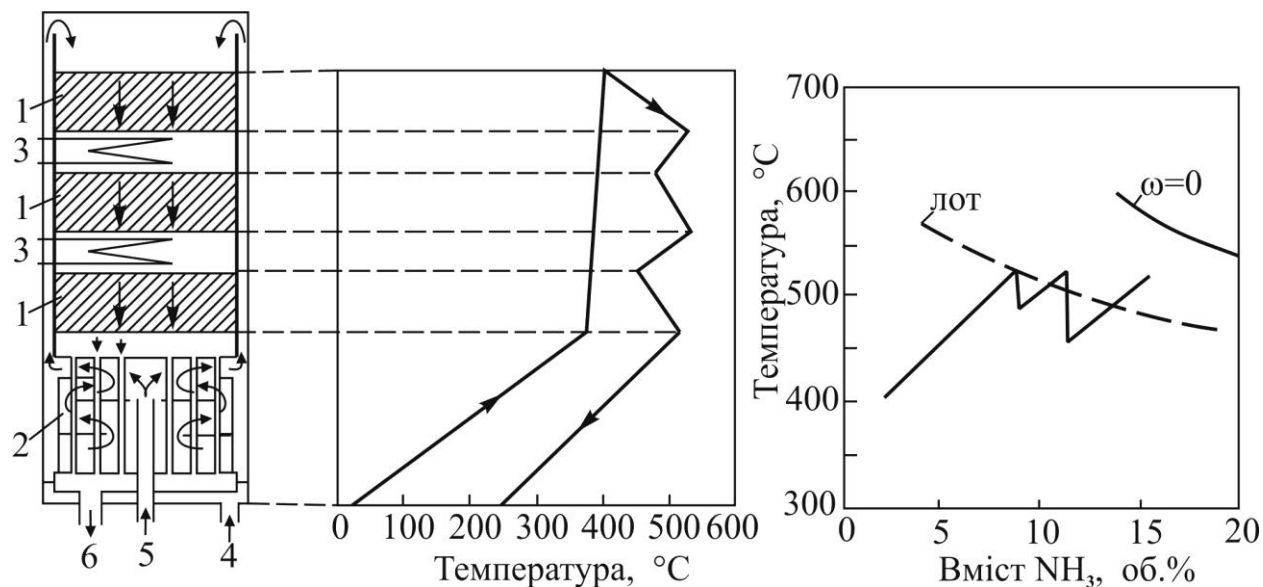
Поличний реактор з непрямым охолодженням (рис. 4.16) є надзвичайно стійким і регульованим в широкій області зміни режимних параметрів. Газ після теплообмінника через центральну трубу чи уздовж корпусу реактора направляє уверх і надходить на першу полицю із шаром каталізатора. Між полицями газ охолоджується за допомогою теплообмінників. На кожній полиці реакція перебігає в адіабатному режимі – без відводу тепла. Порівняння з ідеальним реактором (рис. 4.16, в) показує, що після різкого підйому температури на I полиці за рахунок тепла реакції, що не відводиться,

температурний профіль потім східчато рухається біля лінії оптимальних температур: нагрівання – охолодження і т.д.



а – схема реактора: 1 – каталізаторна зона; 2 – внутрішній теплообмінник; 3 – охолоджувальні трубки Фільда; 4 – вхід основного газового потоку; 5 – холодний байпас; 6 – вихід газу; б – зміна температури газу під час проходження через реактор; в – порівняння з ідеальним реактором.

Рис. 4.15 – Трубчастий реактор з проточією



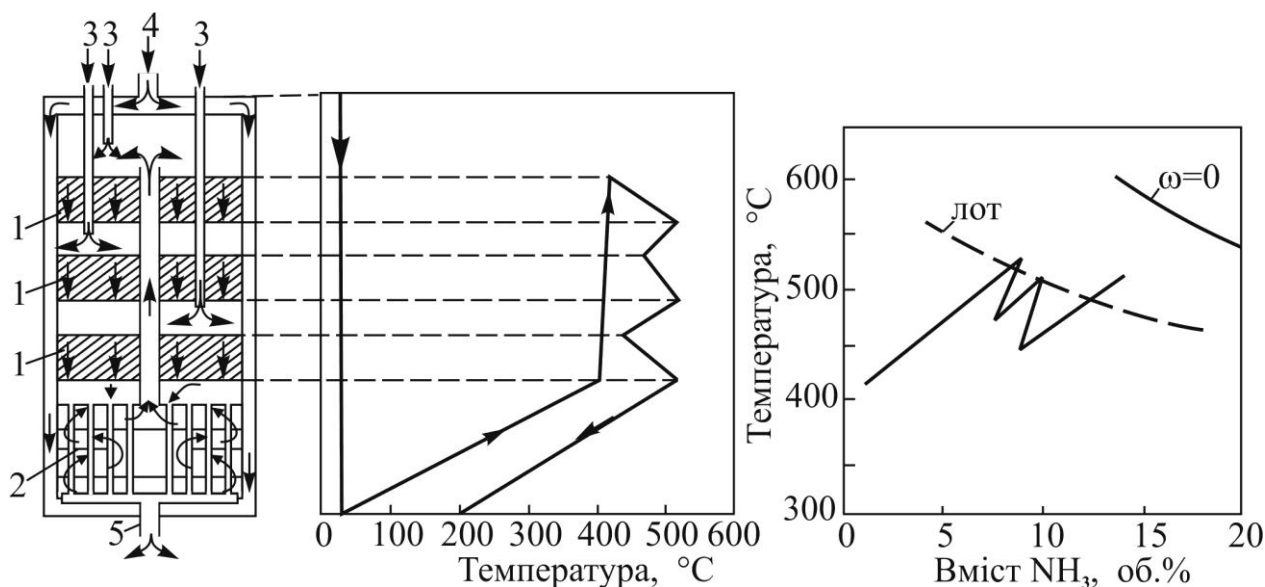
а – схема реактора: 1 – каталізаторна зона; 2 – внутрішній теплообмінник; 3 – охолодження; 4 – вхід основного газового потоку; 5 – холодний байпас; 6 – вихід газу; б – зміна температури газу під час проходження через реактор; в – порівняння з ідеальним реактором.

Рис. 4.16 – Поличний реактор з непрямим охолодженням

Збільшення числа полиць теоретично наближає температурний профіль до ЛОТ, однак звичайно їхнє число не перевищує чотирьох. Висота шарів каталізатора на окремих полицях зростає за ходом газу; при цьому на останній полиці повинно знаходитися 60 % каталізатора. Типовим представником полицних реакторів з непрямим охолодженням є OSW-реактор, який являє собою певну модифікацію Fauser-Montekatini-реактора.

Полицний реактор з прямим охолодженням (рис. 4.17) – сьогодні найпоширеніший тип реактора, що знайшов широке застосування у великотоннажних агрегатах синтезу аміаку. Охолодження реагуючого газу здійснюється між адіабатними полицями подачею холодних байпасів, що дозволяє здійснювати різноманітне регулювання температурного режиму в зоні каталізу. Основними перевагами такого реактора є простота конструктивного оформлення і висока надійність. Основний недолік полягає в розбавленні газу, що прореагував, холодним байпасним газом з низьким (3 – 4 %) вмістом аміаку. Тому це несприятливо позначається на кінетиці реакції – приріст вмісту аміаку складає лише 10 – 18 % об. це може бути компенсовано лише більш високою потребою в каталізаторі (на 25 % вище, ніж у реакторі з непрямим охолодженням).

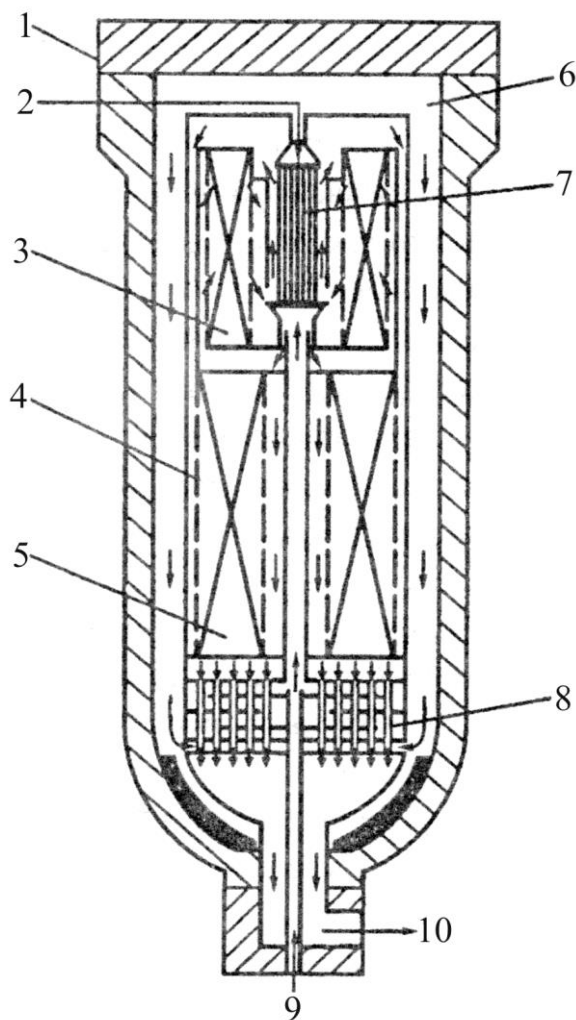
У прагненні наблизитися до ідеального реактора розроблено і запропоновано багато нових апаратів. Як правило, це комбінації описаних типів, які відрізняються складністю конструкції і є економічно не виправданими.



а – схема реактора: 1 – каталізаторна зона; 2 – внутрішній теплообмінник; 3 – охолоджувальний газ; 4 – вхід основного газового потоку; 5 – вихід газу; б – зміна температури газу під час проходження через реактор; в – порівняння з ідеальним реактором.

Рис. 4.17 – Полицний реактор з прямим охолодженням

Поличні радіальні реактори. За характером руху газу в шарі каталізатора щодо центральної осі апарата розрізняють аксіальні (з подовжнім проходженням газу по висоті колони) і радіальні (з поперечним проходженням газу) реактори. Всі описані вище типи реакторів є аксіальними. Вони мають високий гідравлічний опір, внаслідок чого в них використовується грубозернистий каталізатор, що знижує продуктивність колони синтезу. Тому все більш поширення набувають поличні радіальні реактори (рис. 4.18), що дають змогу застосовувати більш ефективний дрібнозернистий каталізатор.



1 – корпус високого тиску; 2 – введення газу для непрямого охолодження; 3 – I каталізаторна полиця; 4 – кільцевий зазор; 5 – II каталізаторна полиця; 6 – введення основного газового потоку; 7 – внутрішньополичний теплообмінник; 8 – нижній теплообмінник; 9 – холодний байпас; 10 – вихід газу

Рис. 4.18 – Поличний радіальний реактор фірми Topsoe S-200

Ця можливість обумовлена зниженням лінійної швидкості газу і зменшенням гідравлічного опору під час проходження газу через велику поперечну поверхню шару каталізатора. Порівняно з аксіальними реакторами за однакової втрати тиску можна застосовувати каталізатор діаметром 2 мм і

збільшити ступінь використання внутрішньої поверхні зерна каталізатора до 100 %. Найбільш важкими проблемами в процесі конструювання радіальних реакторів є: забезпечення рівномірного розподілу газового потоку по шару каталізатора, компенсація усадки каталізатора в процесі роботи і створення оптимального температурного режиму.

4.5 Виділення аміаку і інертних газів з циркуляційного газу

Для найбільш ефективного використання циркуляційної азотоводневої суміші необхідно якомога повніше виділяти з неї аміак перед поверненням у колону синтезу.

Існують два промислових методи виділення аміаку:

- 1) вимивання аміаку з газу водою;
- 2) конденсація аміаку унаслідок охолодження газу.

Метод вимивання аміаку використовували ще на перших заводах у процесі Габер-Боша. Однак він не набув поширення через низьку економічність та отруйну дію вологи на каталізатор. Усі сучасні технологічні схеми передбачають виділення аміаку з циклу методом конденсації. При цьому використовують те, що концентрація парів аміаку за технічно легко досяжних температур є відносно низькою (табл. 4.6).

Таблиця 4.6 – Рівноважні концентрації (% об.) аміаку в системі газ – рідина для суміші азот – водень – аміак за $H_2 : N_2 = 3 : 1$

Температура, °C	Тиск, МПа						
	10	15	20	30	40	50	100
- 20	3,05	2,32	2,00	1,68	1,50	1,38	1,12
- 10	4,35	3,32	2,85	2,48	2,12	1,92	1,55
0	6,10	4,80	4,08	3,28	2,85	2,56	2,08
+ 10	8,5	6,7	5,62	4,50	3,92	3,56	3,05
+ 20	12,0	8,7	7,5	6,20	5,50	5,0	4,10
+ 30	16,0	11,5	9,6	8,4	7,5	6,9	5,9
+ 40	20,5	16,0	14,0	10,8	9,6	9,0	8,2

Звичайно концентрація аміаку в газі, що виходить з колони синтезу, становить 10 – 25 % об., а заданий вміст аміаку в газі після конденсації не повинен перевищувати 3 % об. Тоді, згідно з табл. 4.6, охолодження газу, що знаходиться під тиском 100 МПа, може бути проведене за 10 °C, а газу під звичайно застосованим тиском 30 МПа – за температури нижче 0 °C. У схемах, де застосовують тиск не нижче 45 – 50 МПа, конденсацію нерідко здійснюють в одну ступінь – тільки водяним охолодженням газу. За тисків 10 – 30 МПа одного водяного (чи повітряного) охолодження недостатньо; додатково використовують випарне охолодження рідким аміаком – двоступінчасту

конденсацію. Аміак після випаровування направляють у цехи для перероблення або знову конденсують.

Після конденсаційної апаратури в циклі синтезу встановлюють сепаратори для виділення аміаку, що утворився, і виводу його з циклу. Нерідко ці пристрої сполучають в одному апараті. Установки з одноступінчастою конденсацією видають товарну продукцію в основному у вигляді рідкого аміаку, а установки з двоступінчастою конденсацією – частково чи цілком у вигляді газоподібного аміаку. Якщо в останньому випадку продукція повинна бути отримана в рідкому вигляді, схему доповнюють спеціальними холодильними установками.

Високий рівень вмісту інертних компонентів у циркуляційному газі внаслідок їхнього накопичення призводить до багатьох негативних наслідків: до зниження парціальних тисків азоту і водню, погіршення рівноваги (табл. 4.4), зниження продуктивності реактора, збільшення кількості циркуляційного газу і тим самим до збільшення необхідної поверхні теплообміну в колоні синтезу, збільшення розмірів апаратури і трубопроводів, підвищення витрат енергії на компресію газу, погіршення умов конденсації і т.д.

Свіжий газ містить 0,4 – 1,1 % метану, 0,3 – 0,5 % аргону, 0,3 – 2 ppm криптону і ксенону, 50 – 200 ppm гелію. Аргон і його супутники попадають з повітря, гелій попадає в основному з природного газу. У середньому у свіжому газі міститься до 1,4 % інертних компонентів. Приблизно 30 – 40 % інертних компонентів виводиться з циклу внаслідок їхнього розчинення в рідкому аміаку, однак велика частина залишається в циркуляційному газі, що призводить до поступового нагромадження цих баластових речовин. Найбільш простим і розповсюдженим способом видалення інертних компонентів є віддувка частини циркуляційного газу. Ці так названі продувні газу виводяться з циклу перед введенням свіжого газу. При цьому губиться значна кількість дорогої азотоводневої суміші. Визначення доцільного постійного рівня вмісту інертних газів вимагає вирішення задачі економічної оптимізації. Звичайний вміст інертних компонентів у циркуляційному газі складає 14 – 16 %. Для економічного використання продувних газів їх доцільно направляти на мембранні чи кріогенні установки для видалення водню з наступним використанням його в циклі синтезу аміаку. Скидні газу після цих установок і додаткового виділення аміаку направляються на спалювання. Промивання рідким азотом, здорожуючи синтез-газ, дозволяє одержати азотоводневу суміш, вільну від інертних компонентів.

Витрата синтез-газу на утворення аміаку, втрати синтез-газу з продувними газами внаслідок розчинення в рідкому аміаку в процесі конденсації і через витоки в апаратурі у трубопроводах повинні бути компенсовані шляхом підведення свіжого газу. Для одержання 1 т аміаку з азотоводневої суміші потрібно 2635 нм^3 свіжого газу. Практично витрати свіжого газу залежно від технологічної схеми та експлуатаційних показників становлять $2700 - 2850 \text{ нм}^3/\text{т}$. Це один з показників економічної ефективності процесу.

Місце введення свіжого газу в цикл значною мірою визначається його хімічним складом. Чистий свіжий газ найбільш доцільно вводити в цикл безпосередньо перед колоною синтезу аміаку. Це не створює зайвого навантаження на апарати після колони і знижує вміст аміаку в циркуляційному газі на вході в реактор, що підвищує його продуктивність. Найбільш чистий синтез-газ одержують промиванням рідким азотом, а в найсучасніших схемах – метануванням з наступним висушуванням на молекулярних ситах. За вмісту в синтез-газі кисневмісних домішок (< 20 ppm) і мастил використовують очищувальну дію рідкого аміаку. Змішування свіжого газу з циркуляційним ведуть перед апаратами II ступені конденсації або безпосередньо в шарі рідкого аміаку. На витрату свіжого газу істотно впливає вміст інертних домішок. Збільшення вмісту інертних домішок у свіжому газі з 0 до 1,45 % чи в циркуляційному газі з 0 до 15 % приводить відповідно до підвищення або зменшення витрат свіжого газу на 10 %.

У сучасних великотоннажних агрегатах циркуляцію газу забезпечує відцентрований компресор з приводом від парової турбіни, призначений для стиснення свіжого синтез-газу до тиску 32 МПа і подання його у відділення синтезу аміаку. За номінальної частоти обертання ротора 11300 об./хв. він споживає більше половини енергії всього виробництва аміаку. Історично початок будівництва установок сучасного типу в 60 – 70-ті роки ХХ ст. пов'язаний зі створенням таких потужних турбокомпресорів. У корпусі високого тиску компресора синтез-газу знаходиться ступінь рециркуляції (колесо), в яку надходить циркуляційний газ. Після підвищення тиску на 2,5 – 3,0 МПа він повертається в цикл.

Витрата енергії на циркуляцію залежить від тиску, обсягу циркуляційного газу і втрати тиску під час проходження газу через апарати, арматуру і трубопроводи циклу (2 – 3 МПа). Найбільший внесок у величину перепаду тиску по системі вносить колона синтезу аміаку. Відцентрований компресор, в якому можливість забруднення газу мастилом практично виключена, доцільно встановлювати безпосередньо перед колоною синтезу аміаку, що дозволяє забезпечити більш високий тиск у реакторі і підвищити його продуктивність.

В процесі утворення 1 кг аміаку виділяється 3182 кДж тепла, використання якого є одним із шляхів підвищення економічності процесу. Використовувати все тепло реакції не можна внаслідок необхідності підтримування автотермічності роботи реактора і неминучих тепловитрат. Практично за рахунок тепла реакції можна одержати до 1 т водяної пари на 1 т аміаку. Відома безліч пропозицій щодо використання тепла реакції для одержання різних видів енергії. У промисловості широко використовують тепло реакції для виробництва пари і підігріву води, що йде на одержання пари високого тиску.

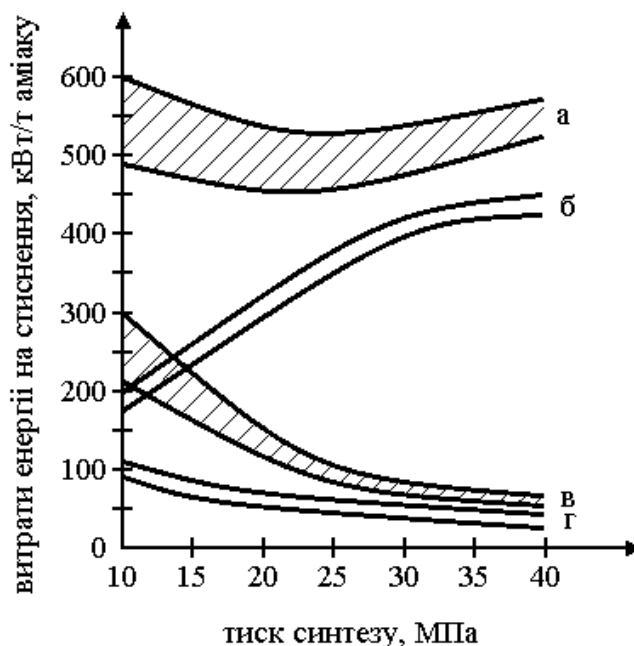
Технологічні схеми відрізняються способом відведення тепла і місцем включення котла-утилізатора або підігрівача води в теплову систему. За двоконтурною схемою відведення тепла реакції здійснюється безпосередньо з зони каталізу стороннім теплоносієм, що одночасно є засобом регулювання температури в поличному реакторі. Теплоносій (звичайно дистильована вода)

циркулює змійовиками, які вмонтовані в колону і розташовані між полицями. Зазначений принцип реалізований у згаданому раніше реакторі Fauser-Montecatini у 60-ті роки ХХ ст.. більш ніж у 20 країнах, у тому числі в СРСР. За одноконтурною схемою відведення тепла реакції здійснюється циркуляційним газом (конвертованим), що прореагував, який з реактора направляється в котел-утилізатор або підігрівник води.

Одним з найважливіших параметрів синтезу аміаку є тиск синтезу. Він впливає майже на всі процеси і апарати циклу і тісно пов'язаний із поточними енерговитратами.

Підвищення тиску зрушує рівновагу у бік утворення аміаку і підвищує швидкість реакції; за незмінних об'ємі реактора і продуктивності дає змогу зменшити кількість циркуляційного газу і тим самим зменшити розміри наступних апаратів і трубопроводів, що знижує витрати тиску й енерговитрати на циркуляцію газу. Однак найбільшим вирашем є збільшення кількості аміаку, який виділяється конденсацією внаслідок водяного чи повітряного охолодження. Це зменшує кількість аміаку, що виділяється конденсацією в процесі аміачного випарного охолодження і зменшує енерговитрати на повторну конденсацію аміаку після випарників. Разом з тим, з підвищенням тиску збільшується витрата енергії на компресію синтез-газу і ставляться вимоги до машин і апаратів.

На рис. 4.19 наочно наведено схему вибору оптимального тиску синтезу за питомими витратами енергії на стиснення: загальні енерговитрати на стиснення проходять через мінімум за тиску близько 25 МПа.



а – загальна витрата енергії; б – стиснення свіжого синтез-газу; в – повторна конденсація аміаку після випарників; г – стиснення циркуляційного газу.

Рис. 4.19 – Залежність питомої витрати енергії на компресію від тиску синтезу

У промисловості синтезу аміаку працюють установки під тисками від 10 до 100 МПа. Для сучасних схем найбільш ефективний тиск 30 – 32 МПа. Разом з тим, з розробкою принципово нових і ефективних способів виділення аміаку, а також низькотемпературних каталізаторів економіка процесу може істотно змінитися у бік більш низьких тисків.

4.6 Технологічна схема блоку синтезу аміаку агрегату продуктивністю 1360 т/добу

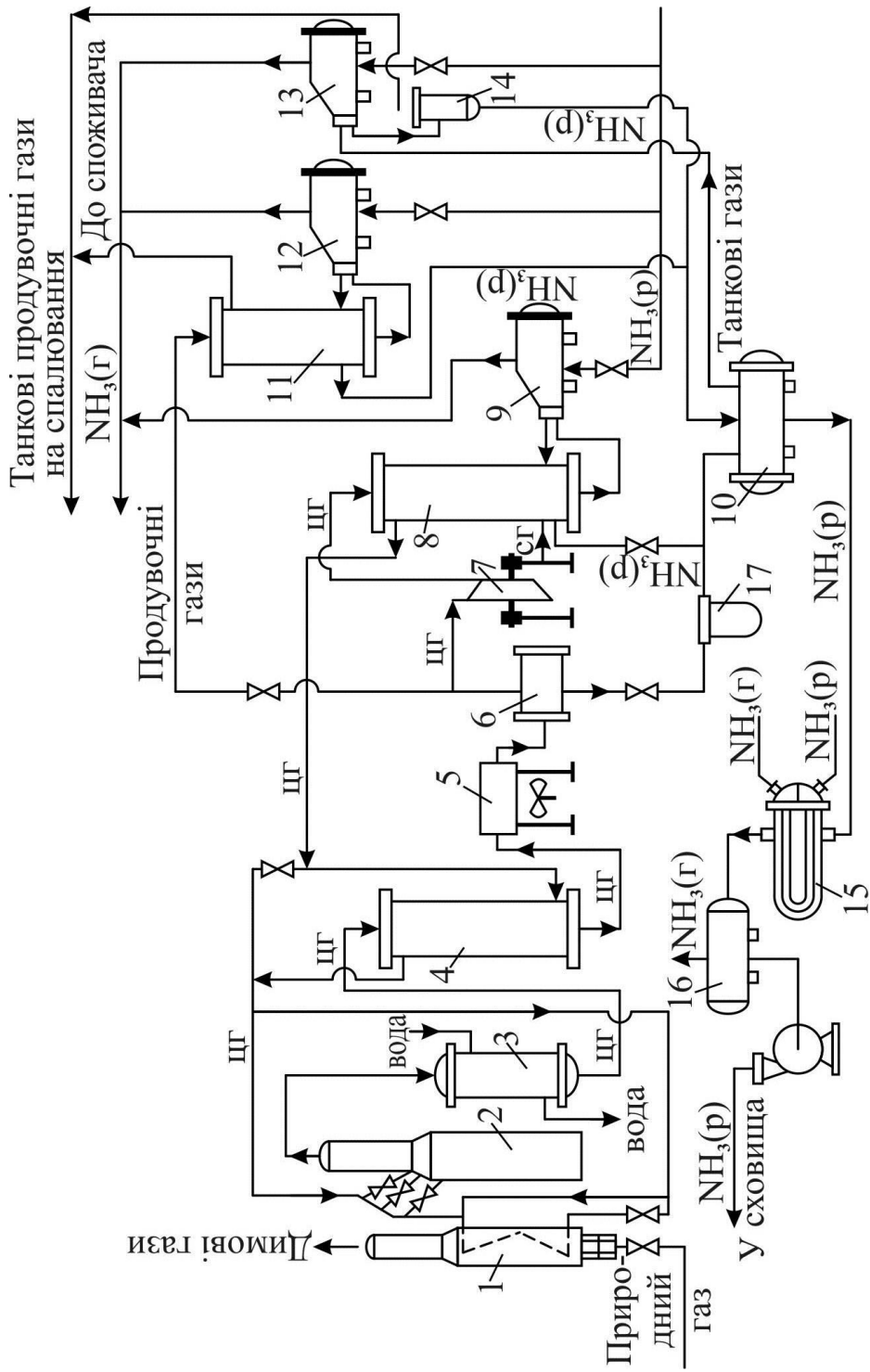
Енерготехнологічна схема використовує принцип тісного взаємозв'язку між хімічними та енергетичними процесами, між апаратурою й машинами технологічних і енергетичних стадій, що дозволяє досягти найповнішої утилізації низько- і високопотенційного тепла й вести технологічні процеси з високою швидкістю. Цей принцип передбачає генерування всієї енергії, необхідної для здійснення процесу виробництва, всередині технологічної схеми.

Прикладом реалізації енерготехнологічного принципу є агрегат виробництва аміаку продуктивністю 1360 т/добу в однолінійному виконанні, що базується на двоступінчатій пароповітряній конверсії природного газу під тиском. Між технологічними стадіями та всередині них, а також на лінії димових газів встановлене технологічне устаткування, призначене для утилізації тепла технологічних потоків і одержання водяної пари під тиском 10 МПа. Організоване в такий спосіб виробництво аміаку є автономним за енергетичною парою, що використовується в парових турбінах турбокомпресорів. Енерготехнологічні схеми визнані найбільш перспективними і набули широкого поширення в усьому світі, в тому числі й в Україні.

Розглянемо більш детально технологічну схему відділення синтезу аміаку за тиску 31,5 МПа агрегату продуктивністю 1360 т/добу (рис. 4.20).

Свіжий синтез-газ (СГ) після очищення, стиснення до 32 МПа та охолодження до 40 – 45 °С надходить у нижню частину конденсаційної колони 8. Тут свіжий газ, барботуючи через шар рідкого аміаку, звільняється від слідів H_2O та CO_2 і одночасно насичується аміаком до 3 – 5 %. Пройшовши шар рідкого аміаку, свіжий синтез-газ змішується з холодним циркуляційним газом (ЦГ). Отримана суміш направляється у верхню частину конденсаційної колони 8, де в теплообміннику нагрівається до температури 35 °С, охолоджуючи газ, що надходить із циркуляційного колеса компресора 7. З конденсаційної колони 8 циркуляційний газ направляється у виносний теплообмінник 4, в якому нагрівається до 185 – 195 °С за рахунок теплоти газу, що прореагував, який надходить із колони синтезу аміаку 2 через водяний підігрівник 3.

Потім циркуляційний газ з вмістом аміаку 3 % об. направляється в колону синтезу аміаку 2, що належить до класу поличних реакторів із прямим охолодженням. У внутрішньому теплообміннику колони газ, що надійшов, нагрівається за рахунок теплоти газу, що прореагував, до 420 – 440 °С и далі надходить у зону каталізу.



1 – пусковий підігрівач; 2 – колона (реактор) синтезу аміаку; 3 – водяний підігрівач; 4 – виносний теплообмінник; 5 – апарат повітряного охолодження; 6, 14 – сепаратори; 7 – циркуляційний компресор; 8, 11 – конденсаційні колони; 9, 12, 13 – випарники; 10 – збірник рідкого аміаку; 15 – переохолоджувач; 16 – розширювач; 17 – магнітні фільтри.

Рис. 4.20 – Схема відділення синтезу аміаку агрегату потужністю 1360 т/добу за тиску 31,5 МПа

Пройшовши послідовно чотири адіабатних шари каталізатора, азотоводнева суміш з вмістом аміаку 15 – 16 % об. і температурою 500 – 515 °С входить у внутрішній теплообмінник, охолоджується до 330 °С і виходить з колони синтезу. Температурний режим у зоні каталізу (< 550 °С) регулюється подачею холодного байпасного газу; автотермічність забезпечується внутрішнім теплообмінником. Для запуску колони синтезу аміаку й для нагрівання газу внаслідок порушень автотермічного режиму використовується пусковий нагрівач із вогневим обігрівом 1.

Після колони синтезу аміаку 2 газ, що прореагував, направляється в підігрівач води 3, де охолоджується до 215 °С, нагріваючи при цьому воду, що перебуває під тиском 12 МПа, від 102 до 280 – 290 °С. Нагріта вода використовується потім для одержання водяної пари високих параметрів для парових турбін. Подальше охолодження газу до 65 °С здійснюється у виносному теплообміннику 4 і до 40 °С – в апаратах повітряного охолодження 5, у яких з газу конденсується частина аміаку (первинна конденсація). Сконденсований аміак відділяється в сепараторі 6, а газова суміш, що містить 10 – 12 % об. аміаку, іде на циркуляційне колесо компресора 7, де її тиск підвищують до 32 МПа.

Після цього циркуляційний газ із температурою 50 °С надходить у систему вторинної конденсації, що включає конденсаційну колону 8 і випарники рідкого аміаку 9. У теплообміннику конденсаційної колони газ охолоджується до 18 °С і потім надходить у трубки випарника 9, де охолоджується до – 5 °С за рахунок кипіння рідкого аміаку в міжтрубному просторі; при цьому відбувається конденсація більшої частини аміаку. Суміш охолодженого циркуляційного газу й сконденсованого аміаку повертається в сепараторну частину конденсаційної колони, де відбувається виділення рідкого аміаку і змішування циркуляційного газу зі свіжим синтез-газом. Отже, циркуляційний цикл замикається.

Рідкий аміак із сепаратора первинної конденсації 6 з температурою 40 °С пройшовши магнітні фільтри 17, очищується від каталізаторного пилу й змішується з рідким аміаком з конденсаційної колони 8. Потім його дроселюють до тиску 2 МПа й відводять у збірник рідкого аміаку 10. В процесі дроселювання рідкого аміаку відбувається виділення розчинених у ньому газів. Ці гази називаються танковими (від слова "танк" – резервуар) і містять 16 – 18 % аміаку. Утилізація аміаку з танкових газів здійснюється шляхом його виморожування – конденсації у випарнику 13 на лінії танкових газів за температури – 25 °С. З випарника танкові гази та сконденсований аміак надходять у сепаратор 14 для виділення рідкого аміаку, що направляється в збірник 10. Рідкий аміак зі збірника 10 через переохолоджувач 15 і розширювач 16 надходять в ізотермічні сховища.

Для підтримування в циркуляційному газі постійного вмісту інертних домішок (не вище 15 %) здійснюють постійний відбір частини газу після первинної конденсації на виході із сепаратора 6. Продувні гази містять 10 – 12 % аміаку, що виділився, за температури – 25 ÷ –30 °С у конденсаційній колоні

11 і випарнику 12 продувних газів. Суміш танкових і продувних газів після очищення використовується як паливний газ у блоці конверсії метану.

Циркуляційний потік становить ~ 640 тис. $\text{нм}^3/\text{год.}$; введення свіжого синтез-газу ~ 150 тис. $\text{нм}^3/\text{год.}$; відведення продувних газів ~ 8 тис. $\text{нм}^3/\text{год.}$

Технологічна схема відділення синтезу аміаку за тиску 22,5 МПа агрегату продуктивністю 1360 т/добу наведена на рис. 4.21. За такою схемою здійснюється виробництво синтетичного аміаку на Одеському припортовому заводі.

Азотоводнева суміш, що надходить з відділення очищення від вуглецю оксидів, стискується в чотирьохступінчатому відцентровому компресорі до тиску 22,5 МПа, охолоджується в повітряному холодильнику 1 до температури $40\text{ }^\circ\text{C}$ і направляється в трубний простір аміачного холодильника 2 для охолодження до температури не більше ніж $5\text{ }^\circ\text{C}$. Аміак, що сконденсувався в газі, відокремлюється у вторинному сепараторі аміаку 3. Рідкий аміак, що відокремився в сепараторі, виводиться в збірник рідкого аміаку 4. Для поліпшення сепарації аміаку усередині вторинного сепаратора змонтовані циклони. Рідкий аміак, що відокремився в циклонах, надходить у збірник і через клапан регулятора рівня направляється в лінію перед первинним сепаратором.

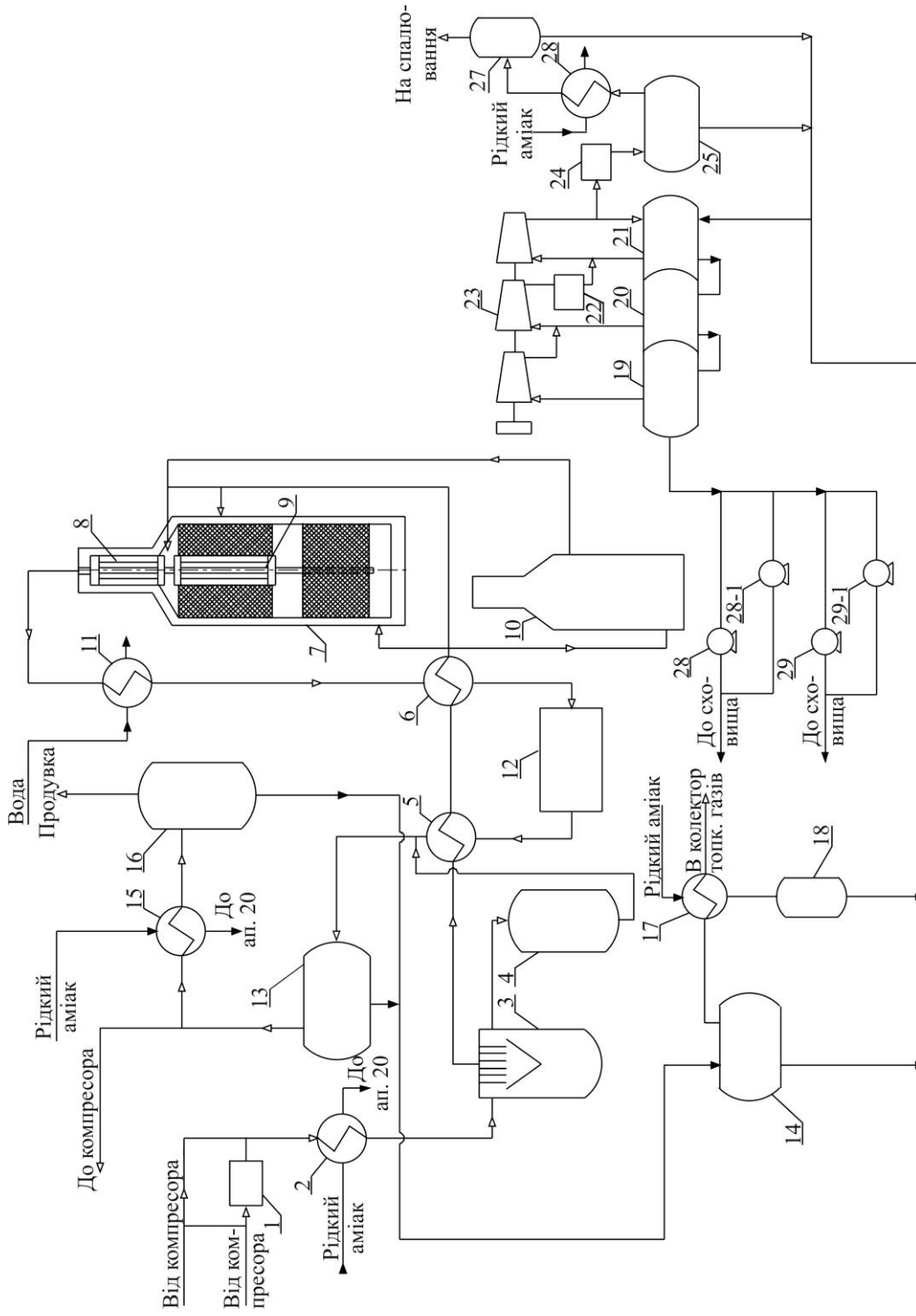
Синтез-газ з вмістом аміаку не більш 4% із вторинного сепаратора направляється в трубний простір "холодного" теплообмінника 5, де нагрівається до температури $31\text{ }^\circ\text{C}$ газом, що надходить з повітряного холодильника 12 після колони синтезу.

Потім газ підігрівається до температури $131\text{ }^\circ\text{C}$ у трубному просторі "гарячого" теплообмінника 6 газом, що надходить з підігрівача живильної води 11. Нагрітий до температури $131\text{ }^\circ\text{C}$ газ надходить у колону синтезу аміаку 7.

Основний потік газу надходить у нижню частину колони синтезу і піднімається наверх кільцевим зазором між корпусом і стінкою каталізаторної коробки у верхню частину колони, де розташований внутрішній теплообмінник 8. Проходячи міжтрубним простором теплообмінника, газ нагрівається до температури $355\text{ }^\circ\text{C}$ за рахунок охолодження газу, що виходить з колони синтезу.

У просторі над першим шаром каталізатора газ, що виходить із внутрішнього теплообмінника, змішується з холодним газом, який надходить у колону синтезу через вхід холодного газу, що зв'язаний з кошиком за допомогою гнучких трубопроводів. Кількість холодного газу, що надходить, регулює температуру шару каталізатора на першій полиці.

Остання частина синтез-газу надходить у колону через введення для охолодження. Газ переправляється до внутрішнього теплообмінника 9, розташованого між шарами каталізатора. Від підтрубної пластини газ проходить міжтрубним простором міжшарового теплообмінника, охолоджуючи газ, що виходить з першого шару каталізатора до температури $380\text{ }^\circ\text{C}$.



1, 12, 22, 24 – повітряні холодильники; 2, 15, 17, 26 – аміачні холодильники; 3, 13, 16 – сепаратор рідкого аміаку; 4, 14, 18, 27 – збірники рідкого аміаку; 5, 6 – рекуперативні теплообмінники; 7– колона синтезу; 8 – внутрішній теплообмінник; 9 – міжшаровий теплообмінник; 10 – вогневий підігрівач; 11 – підігрівач живильної води; 19, 20, 21 – розширювальні посудини; 23 – аміачний компресор; 25 – ресивер; 28, 29 – відцентрові насоси.
 Рис. 4.21 – Схема відділення синтезу аміаку агрегату потужністю 1360 т/добу за тиску 22,5 МПа

Проходячи міжтрубним простором міжшарового теплообмінника газ змішується з основним потоком газу і холодним газом у просторі над першим шаром каталізатора.

Змішані гази, що складають загальну кількість живлення колони, проходять до введення пластинок першого шару каталізатора. Газ проходить через перший шар каталізатора в радіальному напрямку, усередину. Рівномірний розподіл газу у шарі каталізатора регулюється за допомогою дірчатої розподільної плити на пластинках.

Газ після першого шару каталізатора проходить через трубний простір міжшарового теплообмінника, де охолоджується до температури 380 °С. Потім цей газ надходить на другу полицю каталізатора в радіальному напрямку, усередину. Після другого шару каталізатора газ проходить через сито-трубки в центрі і далі центральною трубою в трубний простір внутрішнього теплообмінника. Тут газ охолоджується за рахунок теплообміну з потоком газу, що іде міжтрубним простором і виходить з колони через верхній штуцер з температурою 332 °С.

Для розігрівання і відновлення каталізатора служить вогневий підігрівач 10, після якого гарячий газ з температурою не більше 380 °С надходить у колону синтезу байпасною лінією на першу полицю каталізатора.

Після колони синтезу газ з температурою 332 °С і вмістом аміаку до 18 % надходить у трубний простір підігрівача живильної води 11, охолоджуючись в ньому до температури 162 °С.

Після підігрівача газ надходить у міжтрубний простір "гарячого" теплообмінника 6, де охолоджується до 57 °С за рахунок нагрівання газу, який іде в колону. Далі газ охолоджується в повітряному холодильнику 12 до 40 °С і надходить у міжтрубний простір "холодного" теплообмінника 5, де охолоджується до 21 °С, нагріваючи газ, що іде в колону синтезу. За температури 21 °С і тиску 21,8 МПа в первинному сепараторі 13 виділяється до 60 % аміаку, що утворився в колоні синтезу. Аміак, що відокремився, направляється в збірник рідкого аміаку 14. Після первинного сепаратора газ направляється на вхід циркуляційної ступені компресора синтез-газу. У такий спосіб замикається цикл циркуляційного газу в системі синтезу. Частина циркуляційного газу постійно виводиться із системи в кількості, що забезпечує вміст інертів (метану і аргону), у газі на вході в колону синтезу не більше 14 %.

Продувний газ надходить у трубний простір аміачного холодильника 15, охолоджується в ньому до – 23 °С, потім проходить сепаратор продувних газів 16, звільняється в ньому від рідкого аміаку, який виділяється в збірник рідкого аміаку 14. Газ після сепаратора продувних газів виводиться в колектор паливного газу і на вогняно-спалювальну установку. Рідкий аміак із сепараторів 13 і 16 надходить у збірник 14. В процесі дроселювання аміаку з тиском 21,8 МПа до 1,55 МПа в збірнику 14 відбувається остаточне виділення розчинених у ньому азоту, водню, аргону і метану.

Танкові гази зі збірника 14 направляються у трубний простір аміачного холодильника 17, де охолоджуються до – 23 °С. Аміак, що сконденсувався,

стікає в збірник рідкого аміаку 18, звідки виводиться в розширювальну посудину 21. Танкові гази, що звільнилися від аміаку, скидаються у колектор паливного газу.

Частина рідкого аміаку з розширювальної посудини 21 відділяється в іншу розширювальну посудину 20, у якій підтримується тиск до 0,166 МПа і температура – 10 °С. Інша частина рідкого аміаку використовується для охолодження газів в аміачних теплообмінниках 26 і міжступінчатому холодильнику компресора синтез-газу. Частина рідкого аміаку відділяється в посудину 19, де тиск знижується не вище 0,002 МПа, а температура не нижче – 34 °С.

Інша частина рідкого аміаку використовується як холодоагент в аміачних холодильниках суміші свіжого і циркуляційного газу 2, продувних газів 15 і танкових газів 17. У холодильнику продувних і танкових газів рідкий аміак випаровується за температури – 34 °С. Газоподібний аміак з цих холодильників направляється в розширювальну посудину 19.

Аміачний холодильник вторинної конденсації 2 працює за принципом термосифонної циркуляції рідкого аміаку зі зворотом його в розширювальну посудину 20.

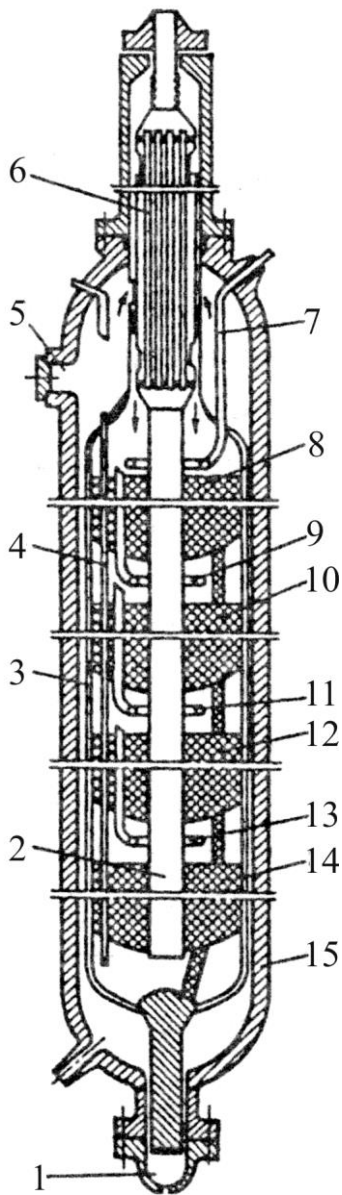
Схема також передбачає вилучення рідкого аміаку з розширювальної посудини 19 в ізотермічне сховище насосами 28, 28-1 з температурою – 34 °С, а також насосами 29, 29-1 з температурою 0 ÷ + 5 °С. Температура регулюється шляхом зміни подачі рідкого аміаку з ресивера 25.

Розширювальні посудини 19, 20, 21 приєднані на вхід 1, 2, і 3 ступенів аміачного компресора 23. Компресор трьохкорпусний, трьохступінчатий із приводом від парової турбіни. У повітряному холодильнику 24 за температури 54 °С конденсується рідкий аміак і надходить у ресивер 25. Танкові гази надходять в аміачний холодильник 26. Рідкий аміак, що виділився при цьому, стікає в збірник рідкого аміаку 27, а гази направляються в систему спалювання.

Рідкий аміак із збірників 25 і 27 дроселюється в розширювальну посудину 21. Продувні і танкові гази із системи синтезу й охолодження аміаку спалюються в суміші з паливними газами у пальниках печі первинного риформінгу.

4.7 Устаткування агрегату синтезу аміаку

Колона синтезу аміаку. В агрегатах продуктивністю 1360 т/добу за тиску 31,5 МПа знайшли поширення аксіальні чотирьохполичні реактори із внутрішнім теплообмінником і трьохполичні з виносним теплообмінником. На рис. 4.22 показаний чотирьохполичний реактор аксіального типу. Основний потік газу надходить у колону знизу, проходить кільцевою щілиною між корпусом колони 15 і корпусом каталітичної коробки 3 і надходить у міжтрубний простір теплообмінника 6.



1 – люк для вивантаження каталізатора; 2 – центральна труба; 3 – корпус каталізаторної коробки; 4 – термопарний чохол; 5 – люк завантажуючий; 6 – теплообмінник; 7, 9, 11, 13 – відвід байпасного газу; 8, 10, 12, 14 – каталізаторні шари; 15 – корпус колони.

Рис. 4.22 – Чотирьохполична колона синтезу аміаку аксіального типу

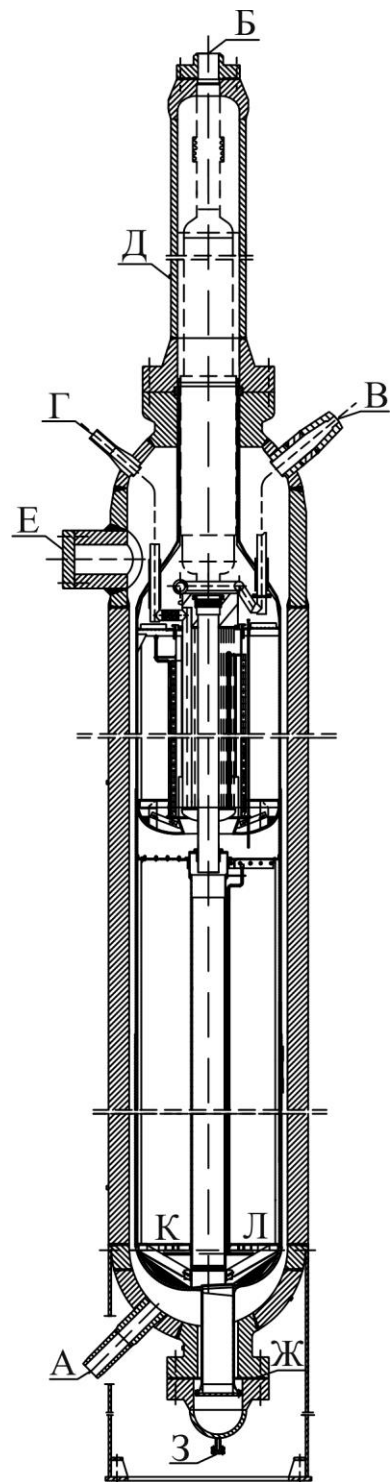


Рис. 4.23 – Двохполична колона синтезу аміаку радіального типу

Тут цей газ нагрівається газом, що прореагував, до 420 – 440 °С і проходить послідовно чотири шари каталізатора 8, 10, 12, 14, між якими подається холодний байпасний газ 7, 9, 11, 13. Після четвертого шару каталізатора газова суміш із температурою 500 – 515 °С піднімається центральною трубою 2, проходить трубками теплообмінника 6, охолоджуючись при цьому до 320 – 350 °С, і виходить із колони.

Технологічна характеристика такої колони синтезу наведена в табл. 4.7.

Таблиця 4.7 – Технологічна характеристика чотирьохполичної колони синтезу аміаку аксіального типу

Показник	Величина
Тиск, МПа	31,5
Робоча температура, °С	300 – 520
Діаметр (внутрішній), мм	2400
Висота, м	32
Товщина стінки, мм	250
Об'єм каталізатора, по полицях I – IV, м ³	I – 7,1 (5 – 7 мм); II – 8,4 (7 – 10 мм); III – 12,8 (7 – 10 мм); IV – 14,7 (10 – 15 мм)

Колона синтезу аміаку, передбачена схемою, що наведена на рис. 4.22, відноситься до радіальних поличних реакторів. Колона виконана з обтиснутою горловиною і має поличну насадку (рис. 4.23). Корпус виконаний з низьколегованої вуглеводної сталі 20Х2МА. У корпусі колони влаштована каталізаторна коробка, що виконана з нержавіючої сталі та розділена на дві полки, на які навантажений каталізатор.

Технологічна характеристика такої колони синтезу наведена в табл. 4.8.

Таблиця 4.8 – Технологічна характеристика двохполичної колони синтезу аміаку радіального типу

Показник	Величина
Тиск, МПа	22,5
Робоча температура, °С	345 – 500
Діаметр (внутрішній), мм	2440
Висота, мм	28480
Товщина стінки, мм	210
Об'єм каталізатора, по полицях, м ³	I – 12,2; II – 27,4

У середині 1 полиці вмонтований міжшаровий теплообмінник. У верхній частині колони встановлений попередній теплообмінник.

Внутрішній теплообмінник колони синтезу – кожухотрубчастий вертикальний теплообмінник, який вбудований у верхню частину колони

синтезу. Трубки виконані з вуглеродистої сталі, кількість трубок – 1285 штук, діаметр трубок – $12,7 \times 1,24$ мм, довжина – 6437 мм, загальна довжина – 9420 мм.

Поличні радіальні реактори мають такі переваги: за розміру гранул каталізатора 1,5 – 3 мм загальний перепад тиску становить менше 0,2 МПа; активність каталізатора на 40 % вище в порівнянні із грубозернистим; концентрація аміаку на виході з реактора до 22 % об.; непряме охолодження виключає розведення реагуючого газу байпасним газом; робота реактора у вищій мері стабільна, температурний режим легко регулюється; у реакторі використовують нові ефективні газорозподільні панелі.

Удосконалення сучасних агрегатів синтезу аміаку тісно пов'язане зі створенням нових каталізаторів. Фірмою "Kellogg" розроблений новий високоефективний каталізатор на основі рутенію на вуглецевому носії, активність якого в 20 разів перевищує активність магнетиту. Каталізатор дозволяє вести процес під тиском 6 – 9,5 МПа і за температури близько 350 °С. Подібні каталізатори розроблені також фірмами "Haldor Topsoe" і ICI Katalco. Ці каталізатори створені під зовсім нову концепцію виробництва аміаку і їх застосування неможливе у вже діючих в Україні й СНД виробництвах.

З одного агрегату синтезу аміаку продуктивністю 1360 т/добу за схемою 4.20 після виділення аміаку виморожуванням виводиться до 8 тис. $\text{нм}^3/\text{год}$ продувних газів складу (в % об.): H_2 – 58,2; N_2 – 19,4; Ar – 5,3; CH_4 – 15,1; NH_3 – 2,0 і до 1,8 тис. $\text{нм}^3/\text{год}$ танкових газів складу (об. %): H_2 – 42,0; N_2 – 14,0; Ar – 5,2; CH_4 – 33,5; NH_3 – 5,3. В енерготехнологічних схемах ці газу направляють на спалювання в трубчасту піч відділення конверсії метану, що дозволяє заощадити природний газ.

Безсумнівно, доцільно комплексно утилізувати продувні й танкові газу, які містять цінні компоненти: виділити водень і аргон на спеціальних установках і тільки залишкові (відхідні) газу після цих апаратів і додаткового виділення аміаку направити на спалювання. Водень повертається в цикл синтезу аміаку, а аргон, потреба в якому постійно зростає, використовується в процесах зварювання, металургії, електролампової і атомної промисловості. У сучасних установках провідні фірми використовують два промислових процеси: криогенний метод і мембранне виділення водню на полімерних мембранах, що використовує його високу здатність проникнення в порівнянні з іншими газу. Найбільше промислове використання набули установки фірми "Monsanto", розроблені й впроваджені в 70 – 80-і роки ХХ ст. на основі мембранного модуля з пористими волокнами "Prism". Чистота фракції, що досягається, за воднем становить 90 – 99,7 %; вміст аргону в залишковому газу підвищується до 13 %, що створює можливість його паралельного одержання в блоці глибокого охолодження.

Пусковий підігрівач з вогневим підігрівом служить для нагрівання АВС у період пуску і відновлення каталізатора в колоні синтезу, а також нагрівання газу внаслідок порушень автотермічного режиму колони синтезу. Внутрішній діаметр апарата дорівнює 3530 мм, діаметр трубок зміювика – 102×16 мм.

Поверхня теплообміну змієвиків – 134 м². Апарат футерований вогнетривким матеріалом.

Аміачний холодильник – горизонтальний апарат, призначений для охолодження суміші свіжого і циркуляційного газу. Виконаний з вуглецевої сталі. Охолодження газу відбувається за рахунок термосифонної циркуляції рідкого аміаку у міжтрубному просторі. Кількість трубок U-подібного типу – 925, діаметр трубок – 19 мм, довжина трубок – 7925 мм, загальна довжина апарата – 11437 мм, поверхня теплообміну дорівнює 835,3 м².

Підігрівач живильної води – двохелементний кожухотрубчастий теплообмінник, горизонтальний, який виконаний з низьколегованої сталі, діаметр корпусу – 1265 мм, загальна довжина – 14610 мм, число трубок – 1550 шт., діаметр яких 19 мм (для обох апаратів).

Вторинний сепаратор аміаку призначений для виділення рідкого аміаку від циркуляційного газу синтезу, що надходить у колону.

Він уявляє собою вертикальний апарат високого тиску з внутрішньою насадкою циклонного типу. Зовнішній діаметр – 1425 мм, довжина обичайки – 4268 мм, загальна довжина – 5004 мм, товщина стінки – 125 мм.

Збірник рідкого аміаку призначений для прийому рідкого аміаку із сепараторів рідкого аміаку. Горизонтальний апарат, виконаний з вуглецевої сталі. Загальна довжина – 7885 мм, внутрішній діаметр – 1220 мм, товщина стінки корпусу – 12,5 мм.

Сепаратор продувних газів – призначений для відділення рідкого аміаку від продувних газів. Вертикальна циліндрична посудина з насадкою, що сепарує. Внутрішній діаметр – 400 мм, довжина обичайки – 2073 мм, загальна довжина – 3165 мм, товщина стінки – 60 мм.

Первинний аміачний сепаратор – призначений для виділення рідкого аміаку з циркуляційного газу на виході з колони синтезу. Виконаний з вуглецевої сталі і оснащений спеціальною насадкою, що сепарує. Внутрішній діаметр – 2400 мм, довжина обичайки – 5791 мм, загальна довжина – 10041 мм, товщина стінки – 247 мм.

Ресивер рідкого аміаку призначений для прийому рідкого аміаку з конденсатора. Горизонтальна циліндрична посудина з вуглецевої сталі. Внутрішній діаметр – 1811 мм, загальна довжина – 6310 мм, товщина стінки – 19,5 мм.

Конденсатор аміаку – конденсатор з повітряним охолодженням у комплекті з вентиляторами (10 штук) і електродвигуном потужністю 30 кВт. Трубки з ребрами, число трубок – 186 штук, поверхня теплообміну – 3836,3 м².

Холодильник продувного газу – кожухотрубчастий теплообмінник із трубками U-подібної форми. Виконаний з вуглецевої сталі, міжтрубний простір – рідкий аміак, трубний простір – продувний газ. Діаметр корпусу – 406 мм, загальна довжина – 6375 мм, діаметр трубок – 19 мм.

4.8 Збереження і транспортування

Питання збереження і транспортування рідкого аміаку набуло особливої актуальності в 60-і роки ХХ ст. у зв'язку з різким підвищенням потужностей агрегатів (необхідний запас на 15 – 20 робочих дні у випадку зупинки виробництва), збільшенням споживання аміаку сільським господарством і розширенням його експортних поставок. Періодичність сільськогосподарського й експортного попиту на рідкий аміак за безперервного процесу його промислового виробництва вимагає створення високоекономічних багатотоннажних сховищ рідкого аміаку. Існують три методи зберігання рідкого аміаку:

- під тиском 2 МПа і за температури до 50 °С у горизонтальних циліндричних і шароподібних резервуарах;
- під тиском 0,3 – 1,0 МПа і за температури до 28 °С у шароподібних резервуарах з теплоізоляцією;
- за атмосферного тиску і температури – 33 °С у вертикальних циліндричних резервуарах з теплоізоляцією (ізотермічні сховища).

Рідкий аміак перевозять у сталевих балонах, залізничних і автомобільних цистернах, водним транспортом – у спеціально обладнаних танкерах, а також транспортують аміакопроводом. Перевезення водним шляхом постійно збільшуються: з Північної Америки аміак вивозиться в країни Європи і Африки, з Японії – у Південно-Західну Азію, із країн СНД через Одеський припортовий завод – у безліч країн світу. Для транспортування на більші відстані сушею значної кількості рідкого аміаку в СНД побудований аміакопровід від Тольятті до Одеси довжиною 2424 км; у США є три аміакопроводи довжиною 250; 1400 і 3200 км. Для запобігання корозійного розтріскування сталі в рідкий аміак в процесі транспортування додають 0,2 % вологи.

Якість рідкого аміаку. Якість рідкого аміаку регламентується стандартом, що передбачає випуск продукту трьох марок (табл. 4.9): А – для азотування, як холодоагент, для утворення захисних атмосфер; Ак – для поставок на експорт і транспортування магістральним аміакопроводом; Б – для перероблення в добрива і застосування в сільському господарстві безпосередньо як азотне добриво.

Таблиця 4.9 – Характеристика марок синтетичного аміаку

Найменування показника	Норма для марки		
	А	Ак	Б
Вміст аміаку, %, не менше	99,96	99,60	99,60
Вміст азоту, %, не менше	–	82,00	82,00
Вміст води, %, не більше	0,04	0,20 – 0,40	0,20 – 0,40
Вміст мастил, мг/дм ³ , не більше	2,0	2,0	8,0
Вміст заліза, мг/дм ³ , не більше	1,0	1,0	2,0
Вміст СО ₂ , мг/кг, не більше	–	30 ± 10	–

Синтетичний аміак, вироблений у промисловості повинен відповідати ГОСТу – 6221– 90є, під час відвантаження на експорт – ГОСТу – 6221–90є марка "Ак".

Екологічні проблеми. Характер впливу аміаку на навколишнє середовище визначається його концентрацією в повітрі, воді і ґрунті. Слабкий 10 % водний розчин аміаку (нашати́рний спирт) використовують для короткочасного вдихання в несвідомому стані. Гранично припустима концентрація аміаку в робочих приміщеннях у різних країнах становить 18 – 35 мг $\text{NH}_3/\text{м}^3$ повітря. Концентрації, вищі припустимих, мають сильну подразливу дію на шкіру і слизові оболонки; особливо страждають очі та дихальні шляхи. Вдихання повітря з концентрацією аміаку 1,5 – 2,5 г/м³ протягом 30 – 60 хвилин для людини є смертельним. Однак такі випадки отруєння дуже рідкі, тому що різкий запах аміаку має сильний попереджувальний ефект.

Слабкі водні розчини аміаку сприймаються рослинами як добриво; високі концентрації приводять до загибелі зеленого рослинного світу. Риbam завдають шкоди концентрації, які перевищують 1,25 мг/л води.

Основними джерелом поширення (емісії) аміаку в навколишнє середовище є райони з інтенсивно розвиненим тваринництвом; місця природного гниття великих кількостей біомаси; процеси тривалого тління горючих копалин; неправильне зберігання аміаку; надмірне внесення в ґрунт азотних добрив. Остання обставина має особливо важливе значення: азотні добрива добре розчинні у воді й тому легко потрапляють у водойми, де сприяють рясному росту водоростей і замуленню, що приводить до збідніння водойми киснем і припинення життя в них.

Через токсичну дію аміаку на навколишнє середовище його вміст у газових викидах і стічних водах постійно контролюється. Гранично допустимі концентрації аміаку на ґрунті, у повітрі і воді в ряді країн установлено законодавчо. Відзначається, що спроектоване з урахуванням екологічних вимог і функціонує згідно технологічного регламенту виробництво аміаку не наносить істотного збитку навколишньому середовищу.

Контрольні запитання

1. Фізико-хімічні основи процесу синтезу аміаку.
2. Яке призначення каталізаторів процесу синтезу аміаку?
3. Які каталізатори використовуються у промисловості? Вимоги до промислових каталізаторів.
4. Які промотори (активатори) входять до складу каталізаторів синтезу аміаку та їх призначення?
5. Дезактивація каталізаторів. Що таке каталізаторні отрути? Яка їх допустима концентрація в азотоводневій суміші? Яка роль інертних газів (метану і аргону)?
6. Механізм каталітичної реакції синтезу аміаку.
7. Типи циркуляційних схем синтезу аміаку.

8. Як визначають питому продуктивність колони синтезу аміаку?
Фактори, що впливають на продуктивність.
9. Типи реакторів синтезу аміаку.
10. Виділення аміаку і інертних газів з циркуляційного газу.
11. Поясніть схеми агрегату синтезу аміаку.
12. Які температури в каталізаторній зоні?
13. Яка концентрація аміаку в газі після колони синтезу?
14. Устаткування блоку синтезу аміаку.

5 ВИРОБНИЦТВО НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

5.1 Властивості нітратної кислоти

Нітратна кислота – найважливіший продукт хімічної промисловості, є одним з основних продуктів для одержання азотовмісних речовин таких як мінеральні добрива, технічні нітрати, вибухові речовини, барвники і багато інших продуктів. Нітратна кислота застосовується в органічному синтезі; у ракетній техніці, як окиснювач в різних процесах, у багатьох інших галузях народного господарства (наприклад, кольорова металургія). Промисловість випускає неконцентровану (слабку) і концентровану (сильну) нітратну кислоту й порівняно невеликі кількості реактивної й особливо чистої.

Вимоги, яким повинна відповідати неконцентрована нітратна кислота наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Вимоги до неконцентрованої нітратної кислоти

Показники якості	Гатунок		
	Вищий	1	2
Зовнішній вигляд	Безбарвна або злегка жовтувата прозора рідина без механічних домішок		
Вміст, % мас.:			
нітратної кислоти, не менше	57,0	56,0	46,0
азоту оксидів в перерахунку на N ₂ O ₄ , не більше	0,07	0,1	0,2
прожареного залишку, не більше	0,004	0,02	0,05

Концентровану нітратну кислоту одержують в процесі перегонки 56 – 60 % кислоти в присутності водовідбираючих агентів (сульфатної кислоти або плаву магнію нітрату) та прямим синтезом. У останні роки освоєно виробництво концентрованої нітратної кислоти перегонкою 75 – 84 % HNO₃, яку одержують під тиском 1,0 МПа зі звичайних нітрозних газів, які утворюються в процесі конверсії аміаку повітрям.

Концентрована нітратна кислота повинна відповідати вимогам ГОСТ 701-89 (табл. 5.2).

Нітратна кислота, яка є сильною одноосновною кислотою, існує в трьох агрегатних станах. За звичайних умов нітратна кислота являє собою незабарвлену рідину з їдким задушливим запахом, яка має сильні окиснювальні властивості.

Безводна нітратна кислота є нестійкою і навіть за кімнатної температури розкладається як в рідкій, так і в газовій фазі за реакцією:



Таблиця 5.2 – Вимоги до концентрованої нітратної кислоти*

Найменування показника	Норма для марки	
	А	Б
Вміст, % мас.:		
нітратної кислоти, не менше	98,6	97,5
сульфатної кислоти, не більше	0,05	0,06
азоту оксидів в перерахунку на N ₂ O ₄ , не більше	0,2	0,3
прожареного залишку, не більше	0,014	0,025

За температури 273 К та тиску 0,1013 МПа нітратна кислота має властивості, що наведено в табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Властивості нітратної кислоти За температури 273 К та тиску 0,1013 МПа

№	Показник	Величина
1	Відносна молекулярна маса, г/моль	63,016
2	Мольний об'єм пари, м ³ /кмоль	24,58
3	Густина, кг/м ³ :	
	рідини	1549,5
	кристалів	1895,0
4	В'язкість рідини, кПа · с	1,105
5	Тиск насиченої пари, Па	1886,5
6	Питома ізобарна теплоємність, Дж/(моль · К):	
	рідини	110,87
	газу	53,38
7	Коефіцієнт теплопровідності за 290 К, Вт/(м · К)	0,244
8	Теплота за 293 К, кДж/кг:	
	плавлення	10,48
	випаровування	39,465
9	Температура, К:	
	плавлення	231,4
	випаровування	355,6

* 1. Норми вмісту нітратної кислоти та азоту оксидів встановлені на момент відвантаження. Зміна масової частки нітратної кислоти і азоту оксидів відбувається з часом залежно від температури.

2. Для нітратної кислоти марки Б, яка виробляється методом прямого синтезу (є побічним продуктом) і методом регенерування відпрацьованих кислот, а також в інших випадках, за погодженням зі споживачем, допускається масова частка нітратної кислоти не менше 97 %.

3. Норми сульфатної кислоти, надані для нітратної кислоти, яку одержують методом концентрування з сульфатною кислотою. У нітратній кислоті, одержаній методом прямого синтезу, сульфатна кислота повинна бути відсутньою.

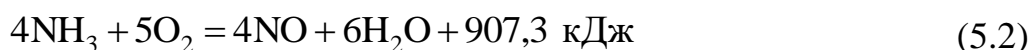
У твердому стані (у вигляді білосніжних кристалів) нітратна кислота існує тільки за температури 230 К. Нітратна кислота утворює з водою гідрати, що мають температуру кристалізації 235 К (77,8 % розчин HNO_3) і 255 К (70,5 % розчин HNO_3). Водні розчини нітратної кислоти утворюють три евтектичні суміші: за 206,7 К (89,95 % HNO_3), за 231 К (70,5 % HNO_3) та за 230 К (32,7 % HNO_3). Температура кипіння водних розчинів нітратної кислоти підвищується зі збільшенням вмісту HNO_3 у розчині і досягає максимуму за 394 К (азеотропна суміш, що містить 68,4 % HNO_3), а потім знову знижується.

Нітратна кислота має сильні окиснювальні властивості. З ароматичними сполуками вона утворює нітросполуки, зі спиртами – ефіри. Всі метали, крім платини, родію, золота, розчиняються в нітратній кислоті.

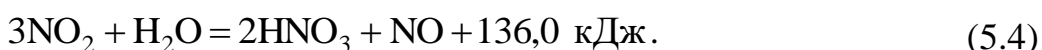
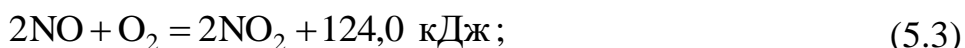
Концентрована нітратна кислота руйнує багато органічних речовин: папір, деревину, тканини. Вона енергійно взаємодіє з неметалами: сірка окиснюється в сульфатну кислоту. Суміш 1 частини концентрованої нітратної кислоти з 3,6 частинами концентрованої хлоридної кислоти називається "царською горілкою", що є сильним окиснювачем, у ній розчиняються навіть платина і золото.

Процес виробництва неконцентрованої нітратної кислоти здійснюється контактним окисненням аміаку та складається із двох основних стадій: одержання азоту (II) оксиду і перероблення його в нітратну кислоту. На останній стадії відбувається окиснення NO до вищих азоту оксидів з наступним поглинанням їх водою.

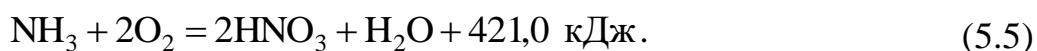
Перша стадія – окиснення аміаку в азоту (II) оксид – у загальному виді описується реакцією:



Друга стадія – окиснення азоту (II) оксиду у вищі оксиди і перероблення їх в нітратну кислоту може бути наведена у вигляді таких рівнянь:



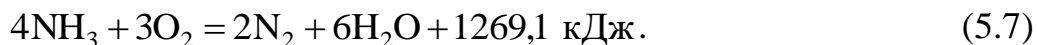
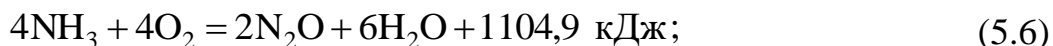
Сумарна реакція, без урахування побічних реакцій, що перебігають із утворенням елементарного азоту, може бути наведена рівнянням:



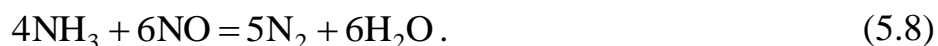
5.2 Контактне окиснення аміаку

В процесі окиснення аміаку залежно від каталізатора та умов проведення процесу можна одержати азоту (II) оксид, елементарний азот, а іноді і азоту (I) оксид.

Під час контактного окиснення аміаку можлива реакція (5.2) а також такі реакції:



В. С. Яковлев установив, що внаслідок утворення азоту (II) оксиду з аміаку він здатний окиснювати аміак за реакцією:



Відповідно до термодинамічних розрахунків зміни вільної енергії, всі реакції можуть проходити практично до кінця. Отже, під час окиснення аміаку, як у процесі, що може перебігати в декількох напрямках, склад кінцевих продуктів буде визначатися переважно селективністю каталізатора.

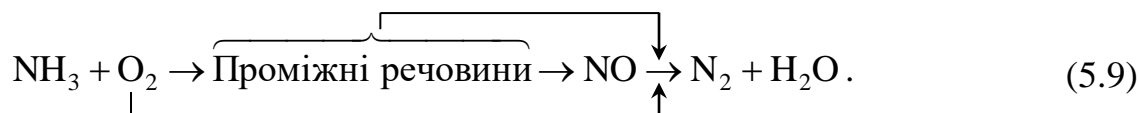
З ряду термодинамічно можливих реакцій у першу чергу перебігає та, для якої потрібна найменша енергія активації. Окиснення аміаку повітрям без каталізатора призводить до утворення тільки елементарного азоту; за участю каталізатора можна одержати крім азоту, азоту (II) оксид чи азоту (I) оксид або ж обидва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

Для процесу каталітичного окиснення аміаку активність каталізатора характеризує загальне перетворення аміаку на азоту оксиди та елементарний азот, а селективність – вихід корисного продукту – азоту (II) оксид.

Найбільшу селективність з числа каталізаторів, які відомі в теперішній час, має платиновий каталізатор з домішками родію та паладію. В оптимальних умовах вихід на ньому досягає 99 % за атмосферного тиску і 93 – 96 % за тиском 0,8 МПа та температури 1200 К. В процесі окиснення аміаку на марганцевому каталізаторі за температур до 523 К утворюється тільки елементарний азот і азоту (I) оксид. За 523 К до 70 % аміаку, що окиснюється, перетворюється в N_2O , а 30 % – в елементарний азот. Подальше підвищення температури призводить до утворення NO і зменшення кількості N_2O і елементарного азоту.

Слід зазначити, що наведені вище реакції окиснення аміаку є сумарними й не відображають елементарних каталітичних процесів, які перебігають при цьому.

В процесі окиснення аміаку на платині утворюються проміжні речовини:



За даними різних дослідників, такими проміжними сполуками можуть бути: імідогрупа NH, діїмід N₂H₂, атомарний азот N, амідогрупа NH₂, нітроксил HNO, гідроксиламін NH₂OH.

Для дослідження проміжних продуктів Я.М. Фогель із колегами застосували метод вторинної іонно-іонної емісії. За допомогою мас-спектрометра вони вивчали вторинні іони, вибиті іонною гарматою з поверхні платинової пластинки, і іони, що утворюються під час іонізації аміачно-кисневої суміші, яка оточує каталізатор. За мас-спектрами встановлена наявність таких іонів: H⁺, H²⁺, N⁺, O⁺, O₂⁻, O₂⁺, O⁻, H₂O⁺, NO⁺, N₂⁺, NH⁺.

Виходячи з наведених даних, можна судити про склад проміжних речовин, але оскільки послідовність їх утворення не вивчена, про механізм окиснення аміаку поки можна дати тільки загальне уявлення.

Відповідно до адсорбційно-хімічної теорії каталізу механізм каталітичного окиснення аміаку можна представити в такий спосіб. Кисень і аміак дифундують із газової суміші до поверхні каталізатора. Молекули кисню підходять до поверхні каталізатора з ослабленим ковалентним зв'язком внаслідок високої температури контактування. Під час адсорбції на поверхні каталізатора цей зв'язок розривається і атоми кисню утворюють зв'язок з атомами платини на поверхні каталізатора. У результаті його поверхня покривається шаром кисню. Молекули аміаку, що досягають поверхні каталізатора, адсорбуються, утворюють комплекси з платиною і руйнують слабкі зв'язки кисню з атомами поверхні. Виникають комплекси перехідного стану зі зв'язками між азотом і адсорбованим киснем, воднем і киснем. Під час наступного руйнування комплексів перехідного стану утворюється азоту (II) оксид і вода, які адсорбуються на каталізаторі менше, ніж вхідні компоненти, і вилучаються з його поверхні струмом газу. На поверхню, що звільнилася, знову осідають, активуючись на ній, нові атоми кисню, які взаємодіють з новими молекулами аміаку.

Швидкість дифузії кисню до поверхні каталізатора вища, ніж швидкість дифузії аміаку. Це пояснює високий вихід азоту (II) оксиду. На поверхні каталізатора, яка не зайнята киснем, аміак окислюється до елементарного азоту. Утворення азоту можливе також в об'ємі безпосередньо біля поверхні каталізатора внаслідок перебігання побічних реакцій.

Гетерогенно-каталітичне окиснення аміаку киснем – типова окиснювально-відновлювальна реакція. У процесі утворення активованих комплексів, що лімітують цю стадію, звичайно виникає зв'язок каталізатора з киснем, внаслідок чого каталітична активність речовин істотно залежить від міцності цього зв'язку.

На різних каталізаторах молекули кисню та аміаку можуть утворювати різні типи зв'язку з поверхнею й, залежно від умов, давати різні проміжні

продукти реакції, у тому числі перераховані вище. Далі відбувається перерозподіл електронних зв'язків, у результаті чого атоми азоту й водню, з'єднуючись із киснем, утворюють воду та азоту (II) оксид. Згідно з реакцією



атом азоту віддає п'ять електронів і набуває позитивний заряд, кисень приєднує два електрони. Відщиплення киснем атома водню від молекули NH_3 може відбуватися послідовно, всупереч процесу синтезу аміаку, тобто з утворенням радикалів $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ і $\dot{\text{N}}\text{H}$.

Утворені хімічні сполуки (NO і H_2O) стійкі, мають меншу адсорбційну здатність стосовно платини, ніж кисень і аміак, у зв'язку із чим, їх молекули десорбуються з поверхні каталізатора. В результаті більшої хімічної спорідненості водню до кисню молекула аміаку розподіляється атомами водню на поверхні каталізатора з наступним утворенням молекули води. Зв'язки, що звільнилися, розподіляються між найближчими новими молекулами кисню.

Як правило, за надлишку кисню на поверхні каталізатора відбувається утворення молекул NO , за нестачі кисню утворюються молекули азоту.

Всі етапи перетворення аміаку в азоту (II) оксид, у тому числі й проміжні стадії, протікають на поверхні каталізатора. Отже, азоту (II) оксид може утворитися тільки на поверхні каталізатора, і в цьому полягає його істотне значення для окиснення аміаку, тоді як азот утворюється і в об'ємі, поза поверхнею каталізатора.

Платина – дорогий каталізатор, однак вона протягом тривалого часу зберігає високу активність, досить стійка, має механічну міцність, легко регенерується, швидко розжарюється, витрата її на одиницю продукції незначна.

На сучасних заводах платину для каталізаторів застосовують у вигляді сіток, діаметр дроту яких дорівнює 0,045 – 0,075 – 0,09 мм. Така форма платинового каталізатора дає змогу використовувати найбільш простий тип контактних апаратів. За такого малого діаметру ниток контактних сіток і відносно невеликої їх загальної маси утворюється велика поверхня каталізатора. Поверхня сітки, що не зайнята дротом, становить приблизно 50 – 60 % її загальної поверхні. За діаметру ниток 0,09 мм кількість отворів на 1 cm^2 становить 1024. Сітки з більш рідким плетінням не застосовуються.

У контактних апаратах, що працюють під тиском 0,45 МПа, встановлюють 6 сіток, під тиском 0,716 МПа – 12 – 16 сіток. В оптимальних умовах ступінь контактування на одній сітці може досягати 86 – 90 %, на двох – 95 – 97 %, на трьох – 97 – 98 %.

У процесі експлуатації платинові сітки сильно розпушуються, їх гладкі й блискучі нитки стають губчатими й матовими, еластичні сітки робляться крихкими. З утворенням губчатої розпушеної поверхні платини товщина ниток збільшується, завдяки чому поверхня сіток стає сильно розвиненою і каталітична активність платини підвищується. Із часом розпушення поверхні

платинових сіток приводить до їх значного руйнування й більших втрат платини.

В процесі використання каталізаторних сіток із сплаву платини з родієм (до 10 % Rh) вихід азоту (II) оксиду збільшується на 2,5 – 3 % у порівнянні з виходом NO на чистій платині, крім того, зменшуються втрати каталізатора. У теперішній час в основному застосовується каталізатор ГИАП-1, що складається з 93 % Pt, 3 % Rh і 4 % Pd та каталізатор ГИАП-5, який складається з 81 % Pt, 3,5 % Rh і 15 % Pd та 0,5 Ru.

Розроблений ГИАП комбінований двоступеневий каталізатор, що застосовується в апаратах, які працюють під атмосферним тиском, складається із сітки потрійного сплаву (перший ступінь) і шару неплатинового каталізатора товщиною 50 – 65 мм (другий ступінь). Застосовуючи залізохромовий каталізатор у другому ступені окиснення аміаку, можна досягти 96 %-го перетворення NH_3 в азоту (II) оксид за навантаження каталізатора 550 кг/добу аміаку на 1 мг активної поверхні, перерахованої на поверхню трьох платинових сіток.

Під час застосування комбінованого двоступеневого каталізатора, що працює під тиском, кількість платинових сіток становить 1/3 їх звичайної кількості, а шар неплатинового каталізатора розраховують виходячи з того, що одну платинову сітку замінює шар залізохромового каталізатора товщиною 20 – 25 см.

На сучасних заводах сітки в контактних апаратах розташовують горизонтально. Діаметр сіток у контактних апаратах, що працюють під атмосферним тиском, становить 2; 2,8; 3 і 3,5 м; в апаратах, що працюють під підвищеним тиском, – 0,5; 1; 1,6 і 2 м. Для зменшення вібрації та розшарування контактних сіток газовий потік у контактних апаратах направляють зверху вниз. Шар неплатинового каталізатора розміщують під платиновими сітками.

Реакція окиснення аміаку на платині починається за 420 К; внаслідок подальшого підвищення температури збільшується вихід NO і одночасно прискорюється реакція. В інтервалі температур 1150 – 1200 К вихід NO досягає вже 96 – 98 %. З переходом на режим підвищених температур схема виробництва нітратної кислоти ускладнюється, але при цьому збільшується швидкість окиснення аміаку. Так, час контактування, що відповідає високому виходу азоту (II) оксиду за 1200 К, становить $1,1 \cdot 10^{-4}$ с.

Необхідний температурний режим може бути забезпечений за рахунок теплоти реакції окиснення аміаку. Теоретичне підвищення температури газу на 1 % окисненого аміаку в суміші становить близько 70 К. Застосовуючи аміачно-повітряну суміш, що містить 10 % аміаку, можна вести процес за 980 К за рахунок виділення теплоти реакції. Для досягнення більш високої температури необхідно попередньо підігрівати повітря або аміачно-повітряну суміш, чи збільшувати вміст аміаку в газовій суміші.

Вміст NH_3 в аміачно-повітряній суміші обмежується концентрацією кисню в повітрі. Витрата кисню на проведення власне окиснення аміаку в азоту (II) оксид визначається реакцією (5.2). За цією реакцією на 1 моль аміаку

потрібно 1.25 моля кисню, а максимальний вміст NH_3 в аміачно-повітряній суміші складає 14,4 % об.

Однак за мольного співвідношення $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1,25$ ступінь перетворення аміаку на азоту (II) оксид є незначним. Для збільшення виходу NO необхідний певний надлишок кисню, що, звичайно, потребує зменшення вмісту аміаку в аміачно-повітряній суміші (нижче 14,4 % об.).

На рис. 5.1 наведено залежність ступеня окиснення аміаку у азоту (II) оксид від співвідношення $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ в аміачно-повітряній суміші.



1 – теоретична; 2 – практична.

Рис. 5.1 – Залежність ступеня окиснення аміаку у азоту (II) оксид від співвідношення $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ в аміачно-повітряній суміші

От же, різке зниження ступеня контактування відбувається за співвідношення $\text{O}_2 : \text{NH}_3 < 1,7$, тобто за вмісту 11,5 % об. аміаку в аміачно-повітряній суміші. За співвідношення $\text{O}_2 : \text{NH}_3 > 2$ ступінь контактування NH_3 незначно підвищується. Надлишок кисню в порівнянні із стехіометричною кількістю повинен становити не менше 30 % об.

Виходячи зі ступеня контактування аміаку, можна зробити висновок, що за співвідношення $\text{O}_2 : \text{NH}_3 > 1,7$ (теоретично 1,25) швидкість процесу окиснення NH_3 лімітується швидкістю дифузії аміаку до поверхні каталізатора. Швидкість реакції за такого співвідношення визначається рівнянням:

$$-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = K \cdot p_{\text{NH}_3} \quad (5.11)$$

За співвідношення $\text{O}_2 : \text{NH}_3 > 1,35$ лімітуючою стадією стає дифузія кисню до поверхні каталізатора.

Кількість кисню, необхідного в другій стадії одержання нітратної кислоти – окиснення азоту (II) оксиду і поглинання азоту оксидів водою, визначається реакцією:



З цієї реакції виходить, що мольне співвідношення $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ на цій стадії має становити не менше 0,75. Тому в поглинальні колони для прискорення процесу до нітрозних газів додають повітря, щоб підтримувати певний надлишок кисню (до 2,5 – 3 % об. O_2 у вихідних газах).

Сумарна реакція, яка визначає потреби в кисні для одержання нітратної кислоти, зображена рівнянням (5.5). За цією реакцією мольне співвідношення $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 2$; вміст аміаку в аміачно-повітряній суміші складає 9,5 % об. Отже, якщо вміст аміаку в аміачно-повітряній суміші перевищує 9,5 % об., необхідно вводити у поглинальні колони додаткове повітря.

Залежність виходу азоту (II) оксиду від концентрації аміаку в газовій суміші та від температури наведено в табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Залежність виходу азоту (II) оксиду в процесі окиснення аміаку на платино-родієвому каталізаторі від концентрації аміаку та від температури контактування за тиску 0,6 МПа

Концентрація NH_3 , % об.	$\text{O}_2 : \text{NH}_3$	Температура, К		Вихід NO , %
		підігріву газу	контактування	
9,53	1,98	383	1020	91,9
10,42	1,78	383	1060	93,1
11,40	1,67	383	1100	94,2
11,53	1,59	383	1110	95,3
11,0	1,68	420	1125	95,51
11,2	1,66	450	1140	96,9
11,3	1,65	473	1150	97,3

У межах співвідношення $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 2 - 1,7$ сприятливим є режим підвищених температур окиснення аміаку. Одержання більш концентрованих нітрозних газів можливе, якщо підвищення концентрації NH_3 супроводжується додаванням кисню до аміачно-повітряної суміші.

Крім активності каталізатора, співвідношення $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ в суміші та температури контактування, ступінь перетворення аміаку на азоту (II) оксид залежить від швидкості газового потоку або від оберненої до неї величини – тривалості перебування аміачно-повітряної суміші в зоні каталізатора (тривалості контактування).

Найбільш зручною одиницею вимірювання швидкості реакції є кількість аміаку, що окиснюється на одиниці поверхні сіток за одиницю часу. Частіше

над усе виходять з кількості аміаку (в кг), що окиснюється на 1 м² геометричної поверхні сіток на добу (напруженість каталізатора). Іноді цю кількість відносять до 1 г сіток.

Тривалість контактування визначають за формулою:

$$\tau = \frac{V_{\text{вільн}}}{w}, \quad (5.13)$$

де $V_{\text{вільн}}$ – вільний об'єм каталізатора, м³;

w – об'ємна швидкість в умовах контактування, м³ · с⁻¹.

За даними В.І. Атроценка, швидкість 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 τ – тривалість контактування, с;

α – ступінь контактування, %.

За температури 1150 – 1170 К оптимальна тривалість контактування на такому каталізаторі становить $0,8 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-4}$.

Зберігаючи оптимальне співвідношення $O_2 : NH_3 > 1,7$ можна підвищувати концентрацію аміаку майже до 13,5 % об., не знижуючи при цьому вихід азоту (II) оксиду. Такій вміст аміаку в газовій суміші дає змогу не підігрівати повітря, а досягати заданих температур тільки за рахунок тепла реакції окиснення аміаку. Однак під час роботи з високим вмістом кисню значно збільшуються втрати платинового каталізатора.

Аміачно-повітряні суміші, що використовуються на практиці, містять 10,5 – 12 % об. аміаку і є вибухонебезпечними. За подальшого підвищення концентрації аміаку (більше 12 % об) слід враховувати межі вибуховості газових сумішей, беручи до увагу температуру підігрівання, вміст кисню в газі, тиск і т. ін.

Підвищення температури позитивно впливає на підвищення швидкості окиснення аміаку, але, разом з тим, веде до зростання втрат платини. Втрати платини з часом також зростають. Так, до кінця пробігу каталізатора втрати сітки в 2 – 3 рази більші, ніж в початковий період.

Питоме зростання втрат платини з підвищенням температури в інтервалі 1100 – 1370 К задовільно описуються рівнянням:

$$\beta = -3,94 + 1,54 \cdot 10^{-12} \cdot T^4, \quad (5.14)$$

де β – втрати платини, г/т HNO_3 ;

T – температура, К.

У сучасних системах виробництва нітратної кислоти під тиском загальні втрати платини становлять 0,2 – 0,3 г/ т HNO_3 . Внаслідок використання 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 HNO_3 .

Основні методи зменшення втрат платинового каталізатора:

- фільтрація нітрозного газу і конденсату нітратної кислоти;
- усунення вібрації контактних сіток;
- спрямування газового потоку в контактному апараті зверху вниз;
- розміщення сіток на колосниках;
- збільшення габаритів контактних апаратів;
- своєчасна заміна відпрацьованих сіток;
- використання двоступеневого каталізатора.

Можливість зменшення втрат платинових сплавів полягає в уловлюванні частинок металу безпосередньо в контактному апараті, що виключає розсіювання платини у всій системі.

Кращими для уловлювання платинового пилу є маси, що містять кальцію оксид в суміші з Al_2O_3 , здатні уловлювати близько 50 % втрат. Масу для уловлювання розмішують 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, уловлюється в процесі фільтрування конденсату, що утворюється під час охолодження нітрозного газу.

Частину платини можна уловити за рахунок механічного очищення обладнання. Технологія механічного очищення включає оптимальні режими різання та оригінальні різальні інструменти, які дозволяють зняти з поверхні апаратури тільки шар забруднень, що містить платиноїди. При цьому механічна міцність деталей та вузлів апарата, що очищується, залишається на початковому рівні. Кількість платиноїдів, які можна повернути до циклу в процесі очищення становить від 5 до 20 кг з агрегату залежно від терміну експлуатації (від 1 до 3 років).

У теперішній час фірмою "Алвіго" завершено розроблення нової технології фізико-хімічного очищення обладнання. Ця технологія, порівняно з тією, що використовується, має такі переваги:

- забезпечує перехід металів платинової групи до розчиненого стану;
- не потребує використання хлоридної, фосфатної кислот, які спричиняють корозію обладнання, що очищується;
- скорочує тривалість очищення до 10 годин;
- дає змогу проведення очищення апаратів, що розташовані на відкритих площадках, у весінній та осінній періоди.

Згідно з новою технологією, виділення платиноїдів з одержаного розчину здійснюється одним з таких методів (або їх комбінацією) – сорбцією, електролізом, цементацією, екстракцією. В результаті одержують концентрат з вмістом металів платинової групи 90 – 99 %.

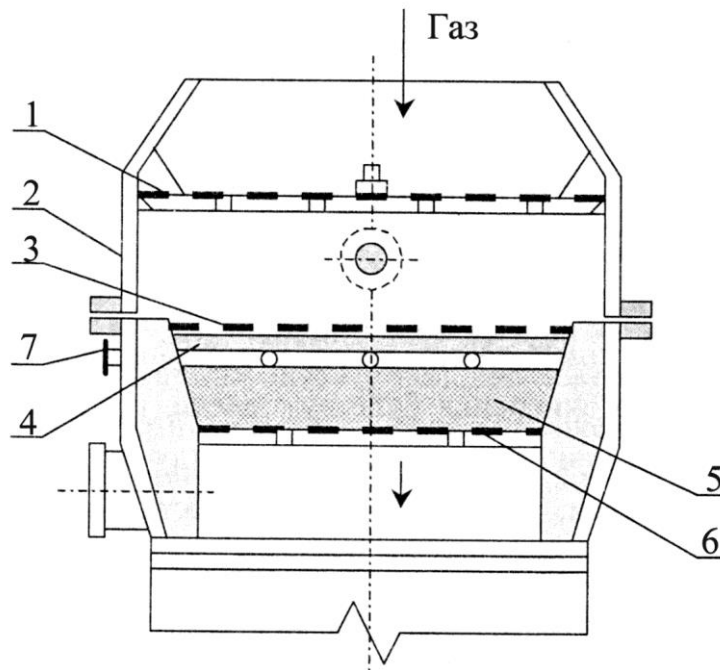
Для підтримання високої активності каталізатора істотне значення має чистота аміаку та повітря, що використовуються. Платиновий каталізатор є надзвичайно чутливим до всіх забруднювачів, які звичайно знаходяться в повітрі та в аміаку. Синтетичний аміак може містити різні домішки: залізо (у вигляді каталізаторного пилу, який винесено з колони синтезу аміаку), масло та інші забруднювачі, які накопичуються в аміаку під час його проходження крізь апарати та трубопроводи на шляху до контактного вузла. Повітря може містити домішки, що знаходяться в атмосфері поблизу нітратнокислотного заводу, а саме пил (заліза оксидів, піску, фосфатів та ін.), газів (ацетилен, хлор, вуглецю (II) оксид, сірководень, сірки (IV) оксид, метан), що виділяються в сусідніх цехах, та ін.

Для очищення від пилу та домішок повітря та аміак фільтрують крізь сукно, а в системах, що працюють під тиском, – крізь азбестове полотно чи картон у сполученні з тканиною. Для очищення газів використовують також керамічні пористі трубки. Всі комунікації від початку системи до входу у контактний вузол прагнуть виготовляти з нержавіючої сталі, щоб уникнути запилення газу заліза оксидами. Однак незважаючи на це, каталізатор з часом поступово отрується і вихід азоту (II) оксиду знижується. Для вилучення каталізаторних отрут забруднені платиноїдні сітки періодично регенерують 10 – 15 % розчином хлоридної кислоти. Регенерацію продовжують 1 – 2 години, потім сітки промивають дистильованою водою, сушать та прожарюють у водневому полум'ї. Після регенерації вихід азоту (II) оксиду підвищується і досягає практично вихідної величини.

Однією з умов досягнення високого ступеня контактування є повна однорідність аміачно-повітряної суміші, що надходить на каталізаторні сітки. Ретельне змішування газів дозволяє не тільки досягати високого ступеня контактування, але й виключає можливість вибуху. Конструкція та об'єм змішувача повинні повною мірою забезпечувати гарне змішування газів без проскакування аміаку на каталізатор окремими струменями.

Схема розміщення каталізатора в контактному апараті зображена на рис. 5.2. Діаметр контактного апарата в системах, що працюють під атмосферним тиском, становить 3,2 м, у системах, що працюють під тиском 0,73 МПа, – 2,2 м.

Теплота гарячих нітрозних газів, що залишають контактний вузол, звичайно використовується для одержання пари в котлах або для підігрівання нітрозних газів, що відходять, перед надходженням їх у газову турбіну. В процесі охолодження газу в паровому котлі від 1070 до 570 К на 1 т аміаку, що окиснюється, можна одержати 2,5 – 3 т пари. Далі нітрозні газів проходять холодильники, у яких внаслідок охолодження відбувається конденсація води з утворенням розведеної нітратної кислоти.



1 – розподільна решітка; 2 – корпус апарата; 3 – платиноїдна сітка; 4 – шар неплатинового каталізатора; 5 – насадка; 6 – опорна решітка; 7 – отвір для термопари.

Рис. 5.2 – Схема розміщення каталізатора в контактному апараті

5.3 Окиснення азоту (II) оксиду

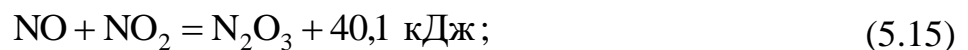
Нітрозні гази, одержані шляхом контактного окиснення аміаку, містять в основному азоту (II) оксид, з якого в процесі подальшого окиснення утворюються вищі азоту оксиди.

В ряді термодинамічної стійкості азоту оксиди розташовуються в такій послідовності:

– за 273 К: $N_2O_4 > N_2O > N_2O_5 > NO_2 > N_2O_3 > NO$;

– за 1170 К: $NO > N_2O > NO_2 > N_2O_3 > N_2O_4 > N_2O_5$.

Послідовне утворення вищих азоту оксидів з NO протікає за реакцією (5.3) а також за реакціями:



Зі зниженням температури рівновага цих реакцій зміщується праворуч. За низьких температур і часу, достатньому для встановлення рівноваги, а також за надлишку кисню можна очікувати перетворення всіх оксидів на N_2O_4 . Про умови перетворення одних азоту оксидів на інші можна судити за діаграмою

стану системи NO – NO₂ за атмосферного тиску (рис. 5.3). За нестачі кисню або несталості рівноваги в нітрозних газах можуть одночасно міститися перераховані вище азоту оксиди, а саме NO, N₂O₃, NO₂ і N₂O₄.

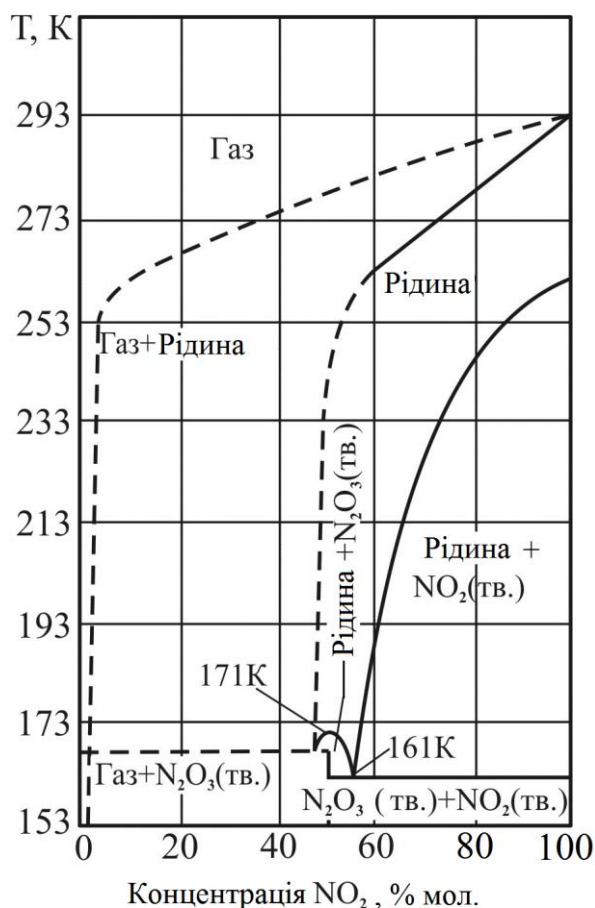


Рис. 5.3 – Діаграма стану системи NO – NO₂ за атмосферного тиску

Нітратний ангідрид N₂O₅ не утворюється під час окиснення N₂O₄ киснем навіть за підвищеного тиску. Тільки в процесі окиснення газоподібного N₂O₄ озоном за реакцією



поряд з N₂O₅ утворюється N₂O₆ – сполука пероксидного типу.

Нижчий азоту (I) оксид N₂O киснем повітря далі не окиснюється.

Залежність константи рівноваги реакції (5.3) від температури виражається рівнянням:

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}^2} = -\frac{5729}{T} + 1,751 \cdot \lg T - 0,0005 \cdot T + 2,836. \quad (5.18)$$

Для розрахунку ступеня окиснення NO виразимо парціальні тиски газів, що входять у це рівняння, через загальний тиск залежно від початкової концентрації газу.

Введемо позначення: $2a$ – початкова концентрація NO, молярні частки; b – початкова концентрація O_2 , молярні частки; x – ступінь окиснення NO, частки одиниці; P – загальний тиск газу, МПа.

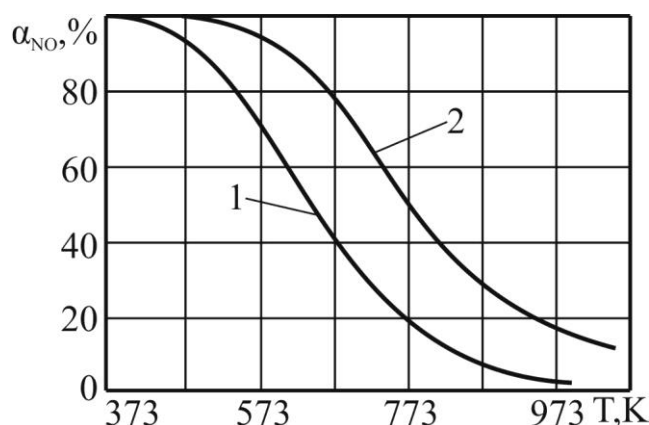
Загальну вихідну кількість газу приймемо за одиницю. Тоді парціальні тиски компонентів газу в момент рівноваги будуть такими:

$$p_{NO} = \frac{2 \cdot a \cdot (1-x)}{1-a \cdot x} \cdot P; \quad p_{O_2} = \frac{b-a \cdot x}{1-a \cdot x} \cdot P; \quad p_{NO_2} = \frac{2 \cdot a \cdot x}{1-a \cdot x} \cdot P. \quad (5.19)$$

Рівняння для визначення константи рівноваги буде мати вигляд:

$$K_p = \frac{(1-x)^2 \cdot (b-a \cdot x)}{x^2 \cdot (1-a \cdot x)}, \quad (5.20)$$

Якщо підставити значення K_p до рівняння рівноваги реакції, можна знайти залежність ступеня окиснення NO від температури. Ця залежність наведена на рис. 5.4.



1 – $P = 0,1$ МПа; 2 – $P = 0,8$ МПа.

Рис. 5.4 – Залежність рівноважного ступеня окиснення азоту (II) оксиду від температури та тиску за початкової концентрації 9,92 % об. NO і 5,68 % об. O_2

З діаграми випливає, що зі зниженням температури і підвищенням тиску газу рівновага зміщується праворуч. За температур 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 ; за температур більше 970 К відбувається майже повна дисоціація NO_2 на NO та кисень.

Особливістю реакції окиснення NO є збільшення її швидкості зі зниженням температури. Деякі дослідники велику роль в реакції окиснення NO відводять утворенню проміжних сполук NO_3 та $\text{NO}_3 \cdot \text{NO}$.

Окиснення азоту (II) оксиду здійснюється за рівнянням третього порядку. Диференційне рівняння швидкості окиснення азоту (II) оксиду киснем має вигляд:

$$\frac{dp_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_1 \cdot p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}, \quad (5.21)$$

де p_{NO_2} , p_{NO} , p_{O_2} – парціальний тиск відповідних компонентів в даний момент часу;

k_1 – константа швидкості прямої реакції;

τ – тривалість окиснення, с.

Значення констант швидкості реакції, за даними М. Боденштейна, наведено в табл. 5.5.

Таблиця 5.5 – Константи швидкості окиснення NO киснем за різних температур та тиску 0,1 МПа

Т, К	k_p	k	Т, К	k_p	k
273	69,3	0,00693	473	9,71	0,000971
303	42,8	0,00428	513	6,83	0,000683
333	29,2	0,00292	573	5,13	0,000513
373	19,5	0,00195	613	4,34	0,000434
413	13,5	0,00135	663	3,66	0,000366

Константи k_p відповідають концентраціям, які виражені через парціальні тиски в МПа, константи k – концентраціям в % об.; час у секундах.

Введемо позначення: $2a$ – початкова концентрація NO, частки одиниці, b – початкова концентрація кисню, частки одиниці; P – загальний тиск, МПа; α – ступінь окиснення NO в момент часу τ .

Підставивши ці позначення до виразів для парціальних тисків (5.19), одержимо:

$$p_{\text{NO}} = 2 \cdot a \cdot (1 - \alpha) \cdot P; \quad p_{\text{O}_2} = (b - a \cdot \alpha) \cdot P; \quad p_{\text{NO}_2} = 2 \cdot a \cdot \alpha \cdot P. \quad (5.22)$$

Після підставлення цих виразів до рівняння швидкості реакції (за умови $2 \cdot k_1 = k_p$), маємо:

$$\frac{da \cdot \alpha}{d\tau} = 2 \cdot k_1 \cdot P^2 \cdot a^2 \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot (b - a \cdot \alpha) = k_p \cdot P^2 \cdot a^2 \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot (b - a \cdot \alpha), \quad (5.23)$$

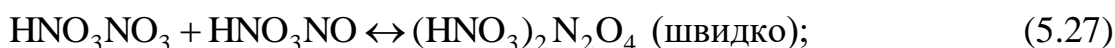
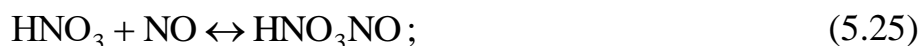
Після інтегрування одержуємо рівняння:

$$k \cdot \tau \cdot P^2 = \frac{1}{(b-a)^2} \cdot \left[\frac{b-a \cdot \alpha}{(1-\alpha) \cdot a} + \ln \frac{1-\alpha}{1-\frac{a}{b} \cdot \alpha} \right]. \quad (5.24)$$

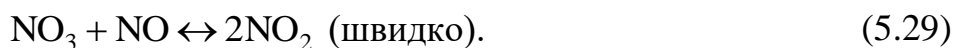
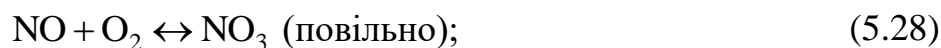
З рівняння (5.24) випливає, що швидкість реакції пропорційна значенню тиску в кубі (парціальному тиску NO в квадраті та парціальному тиску кисню в першому ступені) і що час, необхідний для окиснення NO, обернено пропорційний квадрату тиску.

Отже, для прискорення повільної реакції окиснення NO необхідно знижувати температуру, збільшувати тиск, створювати більш високі концентрації азоту (II) оксиду та кисню в газі.

В.І. Атрощенко та О.В. Шапка детально вивчили кінетику окиснення NO киснем у рідкій фазі під тиском у гомогенних умовах. Автори зробили висновок, що кінетика "рідиннофазового" окиснювального процесу описується рівнянням другого порядку, а температурний коефіцієнт реакції має позитивне значення. Другий порядок реакції окиснення NO в рідкій фазі в розчині нітратної кислоти може бути пояснений механізмом окиснення через радикал NO₃, існування якого (в газовій фазі) доведено спектрально:



або



В процесі окиснення азоту (II) оксиду нітрозний газ поступово забарвлюється червоно-бурим кольором, характерним для азоту (IV) оксиду. У міру утворення NO₂ це забарвлення підсилюється, а під час охолодження газу зменшується, що зумовлено полімеризацією NO, яка відбувається внаслідок зниження температури газу.

Охолоджений до 294,5 К за атмосферного тиску N₂O₄ конденсується у рідину червоно-бурого кольору; за 283 К ця рідина жовтіє, за 262,3 К утворюються безбарвні кристали.

Залежно від концентрації NO₂, тиску та температури газу, співвідношення концентрацій NO₂ та N₂O₄ в газі змінюється. Константа рівноваги реакції (5.16) описується рівнянням:

$$\lg K_P = \lg \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = -\frac{2692}{T} + 1,75 \cdot \lg T + 0,00484 \cdot T - 7,144 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 3,062. \quad (5.30)$$

М. Ферхок та Ф Даніельс встановили, що значення констант рівноваги реакції залежить не тільки від температури, але і в значній мірі від вмісту NO_2 та N_2O_4 в газі:

$$K_P = 0,1428 - 0,7588 \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_4} \quad (\text{за } 298 \text{ K}); \quad (5.31)$$

$$K_P = 0,3183 - 0,5910 \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_4} \quad (\text{за } 308 \text{ K}); \quad (5.32)$$

$$K_P = 0,6706 - 3,3820 \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_4} \quad (\text{за } 318 \text{ K}), \quad (5.33)$$

де $C_{\text{N}_2\text{O}_4}$ – вміст азоту оксидів в газі в перерахунку на N_2O_4 , моль/л.

Значення ступеня полімеризації α чистого азоту (IV) оксиду за атмосферного тиску наведено в табл. 5. 6.

Фізико хімічні властивості N_2O_4 наведено в табл. 5.7.

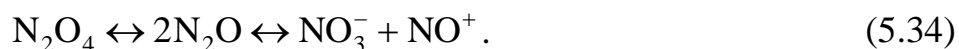
Таблиця 5.6 – залежність ступеня полімеризації від температури за атмосферного тиску

Т, К	253	263	273	283	303	343	373	423	563
α , %	92	91	89	87	77,84	38,01	12,52	1,35	0,04

Таблиця 5.7 – Фізико-хімічні властивості N_2O_4

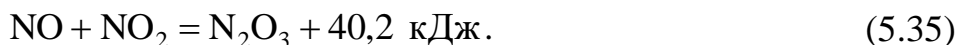
Властивість	Значення
Мольний об'єм, л	22,37
Теплота утворення з простих речовин:	
$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$, кДж/моль	11,1
$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{рід})}$, кДж/моль	21,8
Теплота випаровування, Дж/г	417,0
Теплота плавлення, Дж/г	135,0
Густина, кг/м ³ :	
$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{рід})}$ за 263 К	1512,4
$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{тв})}$ за 194 К	1896,0
Питома теплоємність $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{рід})}$, кДж/(г · К)	2

В розчині нітратної кислоти N_2O_4 дисоціює з утворенням нітрат- та нітрозоній-іонів:



За понижених температур в розчині утворюється достатньо стійка сполука $HNO_3 \cdot N_2O_4$.

В суміші NO та NO_2 разом з N_2O_4 утворюється N_2O_3 за реакцією:



Рівновага цієї реакції зміщується праворуч зі зниженням температури та підвищенням тиску.

Азоту (III) оксид N_2O_3 за 278,5 К конденсується у рідину блакитного кольору і швидко розкладається. Стійкий стан N_2O_3 спостерігається за 246 К у вигляді рідини темно-синього кольору. Температура кристалізації N_2O_3 дорівнює 170 К.

Вміст азоту (III) оксиду в еквімолекулярній суміші NO та NO_2 залежно від температури газу та тиску, за даними Е. Абея та І. Пройзля, наведено в табл. 5.8.

Швидкість взаємодії NO та NO_2 за реакцією (5.35) розраховується за формулою:

$$\frac{dp_{N_2O_3}}{dt} = k \cdot p_{NO} \cdot p_{NO_2} \quad (5.36)$$

Рівновага цієї реакції досягається за частки секунди.

Таблиця 5.8 – Залежність вмісту N_2O_3 , % мас., в еквімолекулярній суміші NO + NO_2 залежно від тиску газу та температури

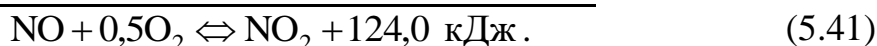
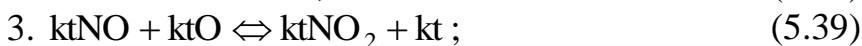
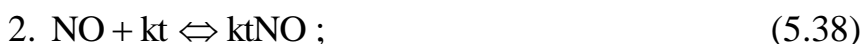
P, МПа	T, К			P, МПа	T, К		
	273	298	323		273	298	323
0,001	1,2	0,35	0,1	0,08	15,6	9,3	5,0
0,005	3,6	1,4	0,5	0,1	–	10,5	5,8
0,010	5,5	2,4	0,9	0,2	–	15,0	9,1
0,020	8,0	4,0	1,7	0,9	–	–	19,0
0,040	11,3	6,3	3,0	5,0	–	–	–

В процесі окиснення NO разом з утворенням NO_2 та N_2O_4 в газі підвищується вміст азоту (III) оксиду. Максимальна його кількість утворюється

під час окиснення 50 % NO. За подальшого його окиснення вміст N₂O₃ зменшується, наближаючись до нуля. За тривалого окиснення та низьких температур можна перетворити всі азоту оксиди на N₂O₄.

З літературних даних і результатів досліджень відомо, що прискорити реакцію окиснення NO можна за допомогою каталізаторів. У якості високотемпературних були запропоновані каталізatori на основі нікелю та кобальту оксидів з добавками цирконію, марганцю, срібла оксидів. Ці каталізatori прискорюють реакцію окиснення сухого азоту (II) оксиду в 250 – 300 разів. Значення енергії активації для гетерогенної реакції окиснення азоту (II) оксиду у межах 2,3 – 3,4 кДж/моль свідчить про позитивний вплив на швидкість реакції підвищення температури до 630 – 640 К. До зниження швидкості процесу призводить збільшення вмісту NO, NO₂ та водяної пари у вихідній газовій суміші; підвищення температури сприяє зменшенню гальмуючого впливу NO₂ та водяної пари.

В.І. Атрощенко запропонував детальний механізм каталітичного окиснення азоту (II) оксиду:



Найкраще експериментальні дані описує кінетичне рівняння, виведене для реакції, у якій лімітуючою є стадія 3. Воно дає змогу обчислити швидкість гетерогенного окиснення оксиду азоту w :

$$w = \frac{k_1 \cdot p_{NO} \cdot p_{O_2}^{0,5} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{\varphi}{K_P}}\right)}{\left(1 + k_2 \cdot p_{O_2}^{0,5} + k_3 \cdot p_{NO} + k_4 \cdot p_{NO_2}\right)^2}, \quad (5.42)$$

де k₁, k₂, k₃, k₄ – константи швидкості реакції за стадіями; їх розмірність наведено в табл. 5.9;

$$K_P \text{ – константа рівноваги; } K_P = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{NO}^2 \cdot p_{O_2}};$$

p_{NO}, p_{NO₂}, p_{O₂} – рівноважні парціальні тиски компонентів;

φ – величина, що характеризує ступінь наближення до рівноваги;

$$\varphi = \frac{p'_{NO_2}}{p'_{NO} \cdot p_{O_2}^{0,5}};$$

p'_{NO} , p'_{NO_2} , p'_{O_2} – поточні парціальні тиски компонентів.

Таблиця 5.9 – Розмірність констант швидкості реакцій (5.37 – 5.40)

Реакція	Константа швидкості	Розмірність
(5.34)	k_1	$\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}_{\text{кат.}}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1,5}}$
(5.35)	k_2	$\frac{1}{\text{Па}^{0,5}}$
(5.36)	k_3	$\frac{1}{\text{Па}}$
(5.37)	k_4	$\frac{1}{\text{Па}}$

За рівнянням (5.42) розраховано швидкість реакції, що перебігає на трьох найбільш активних каталізаторах, за об'ємної швидкості газу 15000 год⁻¹ та вмісту 0,8 – 0,9 % об. NO, 2,45 – 3,0 % об. O₂ і яка порівняна зі швидкістю гомогенного процесу окиснення (табл. 5.10).

Таблиця 5.10 – Активність високотемпературних каталізаторів

Каталізатор	Т, К	Швидкість реакції, $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}_{\text{кат.}}^3 \cdot \text{с}}$		Прискорення, $\frac{W_{\text{кат.}}}{W_{\text{ГОМ}}}$
		$W_{\text{кат.}}$	$W_{\text{ГОМ}}$	
На основі NiO	473	3,230	0,0120	269
	523	3,287	0,0080	410
	573	3,360	0,0076	525
	623	3,730	0,0064	583
	633	3,700	0,0062	596
На основі Co ₃ O ₄ з добавкою ZrO ₂	473	3,567	0,0126	283
	523	3,578	0,0090	397
	573	3,756	0,0084	447
	623	3,842	0,0072	506
	633	3,935	0,0068	578
На основі Co ₃ O ₄ з добавкою MnO ₂	473	5,030	0,0150	335
	523	5,110	0,0146	350
	573	5,160	0,0094	543
	623	5,320	0,0084	633
	633	5,400	0,0082	658

Дослідження кінетичних залежностей окиснення азоту (II) оксиду до азоту (IV) оксиду, які були проведені в статичних умовах М. Боденштейном, не забезпечують вірогідність описання цього процесу в промисловості, тому що не враховують вплив на нього динамічних умов. Поряд з цим у деяких літературних джерелах вказується на позитивний вплив розвиненої поверхні розподілу фаз "газ – тверде тіло" на процес окиснення NO киснем.

На підставі проведених М.І. Ворожбіяном та О.В. Кобзевим експериментальних досліджень процесу гомогенного окиснення азоту (II) оксиду у динамічних умовах було одержано математичне рівняння:

$$\alpha_{\text{гом}} = \frac{\beta}{1 + \beta}; \quad (5.43)$$

$$\beta = 39,6 \cdot \tau \cdot P_{\text{NO}}^{0,69} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,8} \cdot e^{\frac{5071,34}{R \cdot T}} \cdot (w \cdot \sqrt{p})^{0,21}, \quad (5.44)$$

де $\alpha_{\text{гом}}$ – ступінь гомогенного окиснення NO, частки одиниці;

β – газодинамічний коефіцієнт;

τ – тривалість окиснення, с;

P_{NO} – парціальний тиск NO, МПа;

P_{O_2} – парціальний тиск кисню, МПа;

w – лінійна швидкість газу, м/с;

p – загальний тиск в системі, МПа.

Враховуючи гомогенно-гетерогенний характер процесу окиснення азоту (II) оксиду киснем, було проведено дослідження з вивчення впливу питомої поверхні насадок різних типів на ступінь окиснення NO. За результатами експериментів доведено, що на процес окиснення азоту (II) оксиду киснем впливає як висота шару насадки, так і її питома поверхня, але вплив питомої поверхні є більш суттєвим. Було встановлено, що зростання тиску приводить до зменшення приросту ступеня окиснення NO.

За результатами проведених експериментів та дослідно-промислових випробувань з використанням насадок різного типу була одержана математична модель, що адекватно описує приріст ступеня окиснення азоту (II) оксиду за рахунок використання насадки:

$$\Delta\alpha = -0,49081 \cdot H^{0,3} \cdot (1 - 0,2478 \cdot S_{\text{пит}}^{0,4}) \cdot (1 - \alpha_{\text{гом}}), \quad (5.45)$$

де $\Delta\alpha$ – приріст ступеня окиснення NO за рахунок використання насадки, частки одиниці;

H – висота шару насадки;

$S_{\text{пит}}$ – питома поверхня насадки, м^{-1} .

На підставі одержаних математичних моделей (5.43) та (5.45) можна записати сумарне рівняння, що враховує гомогенно-гетерогенний характер перебігу процесу:

$$\alpha = \alpha_{\text{гом}} + \Delta\alpha. \quad (5.46)$$

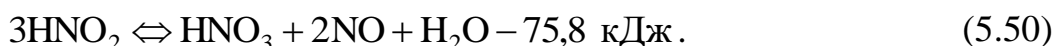
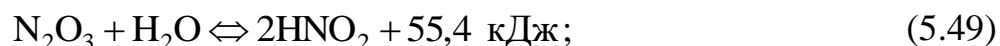
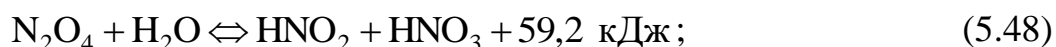
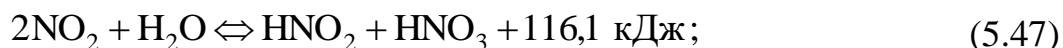
Встановлено визначну роль окиснювальних процесів в рідкій фазі та на поверхні розподілу фаз за пінного режиму в абсорбері. Турбулізація газорідинної системи дає змогу прискорити окиснення азоту (II) оксиду, що є важливим для оптимізації загального технологічного процесу.

В.І. Конвісар і О.В. Шапка також розглядали роль рідкої фази в окисненні NO. Вони зробили висновок, що з підвищенням нітрозності газу швидкість окиснення в рідкій фазі зростає й має оптимум за 293 К.

Окиснення NO відбувається в газовій, рідкій фазах та на поверхні контакту фаз. У цьому процесі бере участь NO, що надходить з нітрозними газами у відділення абсорбції, а також NO, що утворився під час розкладання нітритної кислоти. Складові цього процесу можна оцінити безпосередньо в процесі утворення кислоти.

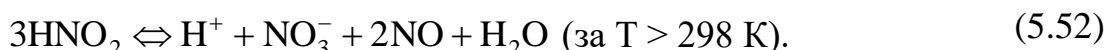
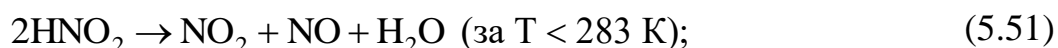
5.4 Перероблення азоту оксидів на розведену нітратну кислоту

Процес одержання розведеної нітратної кислоти в абсорбційній колоні можна описати реакціями (5.3), (5.15), (5.16), а також такими хімічними рівняннями:



Сумарною реакцією, що визначає рівноважну концентрацію одержаної кислоти і, отже, швидкість поглинання азоту оксидів, є реакція (5.4).

У даному процесі нітратна кислота є проміжною сполукою. Вона є нестійкою. Та розкладається. При цьому температура впливає на механізм перебігу даного процесу:



Увесь процес кислотоутворення можна поділити на дві основні стадії:

1. 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 під час розкладення нітратної кислоти;

2. Взаємодія азоту оксидів різних форм з нітратною кислотою та водою як в газовій, так і в рідкій фазах.

Згідно з реакціями (5.3), (5.4), (5.15), (5.16), (5.47) – (5.50) тільки $2/3$ NO₂, що поглинувся, перетворюється на кислоту, а азоту (II) оксид, що при цьому утворився, повинен бути знову окиснений киснем та повернений у процес. Отже, у реальних умовах процес кислотоутворення складається з безперервних процесів поглинання та окиснення, число яких визначається рядом технологічних параметрів. Результатами досліджень встановлено, що процес перероблення NO_x в цілому визначається швидкістю реакції його окиснення.

Перероблення оксидів, одержаних окисненням NO, на розведену нітратну кислоту в промисловості здійснюють абсорбцією оксидів з газової фази водою або водним розчином нітратної кислоти. Для цього нітрозні гази охолоджують і направляють до поглинальних башт або абсорбційних колон, де відбувається окиснення NO і поглинання утворених азоту оксидів. Залежно від умов охолодження і окиснення в газовій фазі можуть перебувати азоту оксиди різного ступеня окиснення. Всі вони, за винятком азоту (II) оксиду, реагують з водою.

З NO₂ і N₂O₄ утворюються еквівалентні кількості нітратної та нітрітної кислот. Практично не має значення, що реагує з водою – NO₂ або N₂O₄, оскільки швидкість їх взаємного перетворення дуже велика, а кількість нітратної та нітрітної кислот, що утворюються з NO₂ та N₂O₄ є однаковою. Більшість дослідників, визначаючи ті чи інші параметри процесу окиснення азоту (II) оксиду, перераховують N₂O₄ в NO₂. Таке умовне перерахування цілком допустимо, тому що за заданої температури співвідношення кількостей NO₂ та N₂O₄ цілком визначене.

Процес абсорбції азоту оксидів водою пов'язаний з розчиненням у ній NO₂, N₂O₄, N₂O₃ та з утворенням нітратної і нітрітної кислот. У газовій фазі в результаті взаємодії водяної пари з азоту оксидами утворюються також незначні кількості нітратної і нітрітної кислот.

Найімовірніше реакція взаємодії азоту оксидів з водою перебігає через N₂O₄. У дослідженнях вказується, що NO₂ взагалі не бере участі у реакції з водою, а гідролізу підлягає тільки N₂O₄.

Реакції утворення кислоти (5.47) та (5.48) можуть проходити як в парі, так і в рідкій фазі. Однак, як було встановлено, швидкість утворення нітратної кислоти у газовій фазі дуже незначна. Тому прийнято вважати, що процес утворення кислоти із звичайних нітрозних газів відбувається у рідкій фазі та на межі розподілу фаз.

За даними М.Є. Позіна, Л.Я. Терещенка та Г.В. Бельченка, швидкість окиснення NO, розчиненого в рідкій фазі, за барботажного режиму збільшується з підвищенням концентрації нітратної кислоти, нітрозності газу та зі збільшенням його лінійної швидкості. Розрахунки показують, що в колонах сітчастого типу, що працюють під тиском, частка гомогенного окиснення вторинного азоту (II) оксиду у газовій фазі становить 85 – 90 %, частка гетерогенного окиснення NO в рідкій фазі дорівнює 10 – 15 %.

Нітрітна кислота, що утворюється в процесі абсорбції азоту оксидів водою, малостійка й розкладається. Вона стійка тільки в дуже розведених розчинах і за температури нижче 273 К.

Константа рівноваги цієї реакції розраховується за рівнянням:

$$K_p = \frac{[H^+] \cdot [NO_3^-] \cdot f^2 \cdot p_{NO}^2}{[HNO_2]^3} = \frac{[HNO_3]^2 \cdot f^2 \cdot p_{NO}^2}{[HNO_2]^3}, \quad (5.53)$$

де f – коефіцієнт активності нітратної кислоти;

$[HNO_2]$, $[HNO_3]$ – концентрації кислот, моль/л;

p_{NO} – парціальний тиск NO, МПа.

За температури 298 К $K_p = 29,4$; за 310 К – $K_p = 51$; за 318 К – $K_p = 80$.

За звичайних умов рівноважний вміст нітрітної кислоти в розведеній кислоті є дуже малим. Швидкість реакції розкладання нітрітної кислоти визначається рівнянням:

$$\frac{d[HNO_2]}{d\tau} = k_1 \cdot \frac{[HNO_2]^4}{p_{NO}^2}; \quad \frac{dx}{d\tau} = k_1 \cdot \frac{(a-x)^4}{p_{NO}^2}, \quad (5.54)$$

де a – початкова концентрація HNO_2 , моль/л;

k_1 – константа швидкості реакції.

З підвищенням температури швидкість цієї реакції різко збільшується, але й за звичайної температури швидкість розкладання нітрітної кислоти є достатньо великою.

Константа рівноваги реакції (5.4) визначається за рівнянням:

$$K_p = \frac{p_{NO} \cdot p_{HNO_3}^2}{p_{NO_2}^3 \cdot p_{H_2O}}. \quad (5.55)$$

Цю константу доцільно розглядати як добуток двох окремих констант – $K_p = K_1 \cdot K_2$, де:

$$K_1 = \frac{p_{NO}}{p_{NO_2}^3}, \quad (5.56)$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{HNO}_3}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (5.57)$$

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 розрахунків рівноваги реакції зручніше проводити за частинним рівнянням (5.56). Значення K_1 для різних концентрацій нітратної кислоти, за даними Г. Бердика та Е. Фрида, наведено на рис. 5.5.

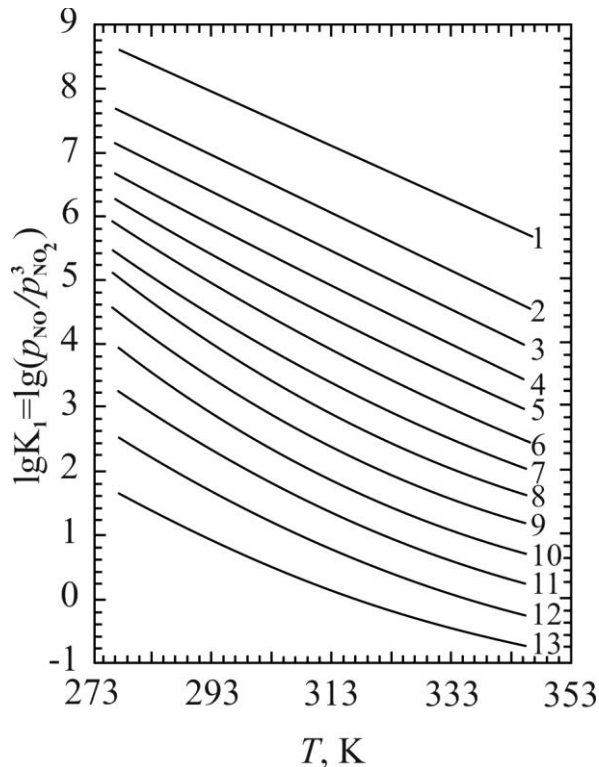


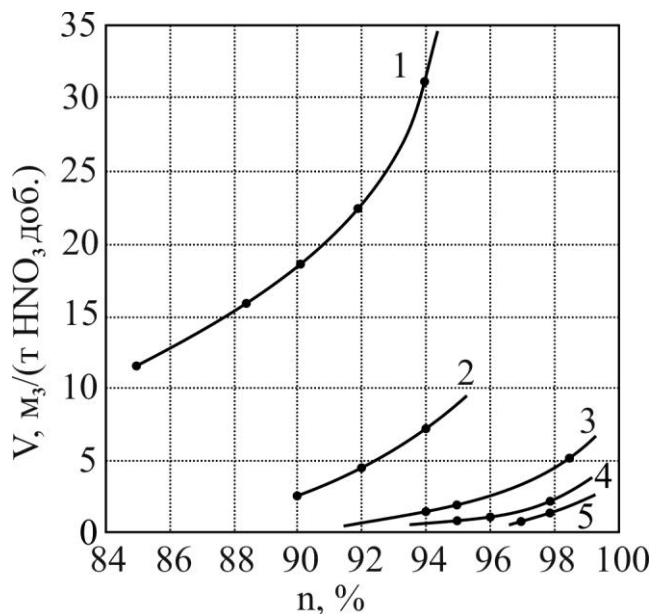
Рис. 5.5 – Частинні константи K_1 рівноваги реакції поглинання NO_2 водними розчинами нітратної кислоти за C_{HNO_3} , % мас.: 1– 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25; 6 – 30; 7 – 35; 8 – 40; 9 – 45; 10 – 50; 11– 55; 12 – 60; 13 – 65

Для інтенсифікації процесу перероблення нітрозних газів в нітратну кислоту та виробництво більш концентрованої нітратної кислоти питання підготовки нітрозного газу шляхом підвищення його окисненості має важливе значення. Окиснення NO у газовій фазі потребує найбільшого часу та є лімітуючою стадією всього процесу утворення нітратної кислоти. Підвищення тиску інтенсифікує процес окиснення у газовій та рідкій фазах, однак при цьому важливе значення для перебігу реакції окиснення має вміст кисню у нітрозному газі. Концентрація кисню впливає на перероблення NO_x в нітратну кислоту та на процес відновлення їх у відхідних нітрозних газах.

Головними факторами, що визначають велику швидкість утворення нітратної кислоти з азоту (II) оксиду, є проведення процесу абсорбції під

тиском за знижених температур із застосуванням багатих за вмістом азоту оксидів нітрозних газів та створення умов для більш повного контакту газу з рідиною.

Залежність абсорбційного об'єму від тиску та ступеня використання азоту оксидів наведено на рис. 5.6.



1 – P = 0,1 МПа; 2 – P = 0,17 МПа; 3 – P = 0,35 МПа; 4 – P = 0,5 МПа; 5 – P = 0,7 МПа.

Рис. 5.6 – Залежність питомого абсорбційного об'єму V від ступеня абсорбції азоту оксидів нітратною кислотою та тиску (продукційна кислота з концентрацією 48 – 50 % мас.)

За Є.І. Перловим, який узагальнив виробничі дані, залежність питомого абсорбційного об'єму V від тиску p за 98 %-му ступеню абсорбції азоту оксидів виражається рівнянням:

$$V = 26 \cdot p^{-1,8}. \quad (5.58)$$

Застосування підвищеного тиску дозволяє досягнути високого ступеня поглинання нітрозних газів та домогтися санітарної норми їх вмісту у викидному газі (0,005 % об.).

Збільшення потужності установок нітратної кислоти викликає необхідність підвищення тиску на стадії абсорбції. Співвідношення добової потужності G та оптимального тиску P (МПа), по Є.І. Перлову, визначається рівнянням:

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{G_2}{G_1} \right)^{0,555} . \quad (5.59)$$

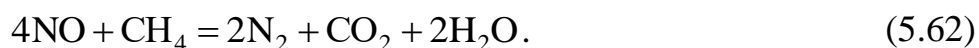
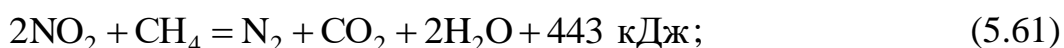
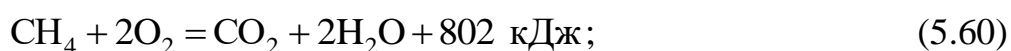
Створення потужних агрегатів в поєднанні з застосуванням більш високого тиску в процесі абсорбції азоту оксидів дає змогу знизити собівартість продукції. Проте, у зв'язку з тим, що нітратнокислотні системи, які працюють під тиском, споживають велику кількість енергії, виникає необхідність встановлення газових турбін при турбокомпресорах.

Аналізуючи літературні джерела, нема можливості зробити висновок про однозначний вплив тиску на весь комплекс процесів, що перебігають в процесі кислотоутворення, а це не дозволяє зробити вибір оптимального його значення для прискорення всього процесу, це можливо в кожному окремому випадку.

Достатньо актуальним для технології нітратної кислоти є нейтралізація шкідливих викидів в атмосферу.

Способи зменшення викидів в атмосферу азоту оксидів з відхідними нітрозними газами треба вибирати відповідно конкретних умов виробництва. Можна, наприклад, встановити труби висотою понад 150 м для віддалення відхідних газів з підведенням їх повітрям за допомогою ежектора; застосовувати абсорбційні або каталітичні методи знешкодження.

З метою санітарного очищення відхідних нітрозних газів в останній час все ширше використовується каталітичне відновлювання азоту оксидів природними та іншими паливними газами. При цьому перебігають такі реакції:



Метан вступає в реакцію, в першу чергу, з киснем та тільки після повного перебігу реакції відбувається його взаємодія з азоту оксидами.

Викидні гази, що містять 2 – 4 % об. кисню та залишки азоту оксидів ($\text{NO} + \text{NO}_2$), попередньо підігрівають гарячими нітрозними газами до 670 К, потім змішують з природним газом, щоб забезпечити в процесі реакції температуру 973 – 1070 К. Як каталізатор використовують паладований алюмінію оксид, платину на носії та хромонікелевий каталізатор. Температура запалювання суміші (2,5 – 2,6 % об. O_2 та 1,6 – 1,7 % об. CH_4) на паладієвому каталізаторі становить 400 К. Цей спосіб використовують в системах, що працюють під тиском.

Витрата метану на каталітичне очищення викидних газів нітратнокислотних виробництв становить 120 – 130 м³/т HNO_3 , втрати паладію – 0,05 г/ т HNO_3 .

Гази після контактного реактора з температурою 973 К прямують для розширення в газову турбіну або у паровий котел для одержання пари.

Недоліком цього методу очищення викидних газів від азоту оксидів є поява в них вуглецю (IV) оксиду – не менш шкідливого газу, ніж азоту оксиди. Потрібне точне регулювання кількості метану залежно від кількості NO та NO₂ у викидному газі.

Більш перспективним та надійним методом є метод каталітичного відновлення азоту оксидів у викидних газах за допомогою аміаку. Незважаючи на те, що аміак дорожчий за метан, він витрачається тільки на відновлення азоту оксидів та за знижених температур не реагує з киснем, тому витрата аміаку є значно меншою, ніж метану.

В процесі відновлення азоту (II) оксиду аміаком одночасно можуть перебігати як реакція (5.2) так і реакції (5.6) – (5.8). Для окиснення аміаку азоту оксидами кращим є залізохромовий таблетований каталізатор. Надлишок аміаку в оптимальних умовах становить 30 – 40 % в відношенні до азоту оксидів. Оптимальна температура перебігу реакцій на залізохромовому каталізаторі становить 573 К.

Таке сполучення процесу відновлення NO аміаком в присутності кисню дає змогу перетворити азоту (II) оксид та надлишковий аміак на елементарний азот.

5.5 Установки для виробництва розведеної нітратної кислоти

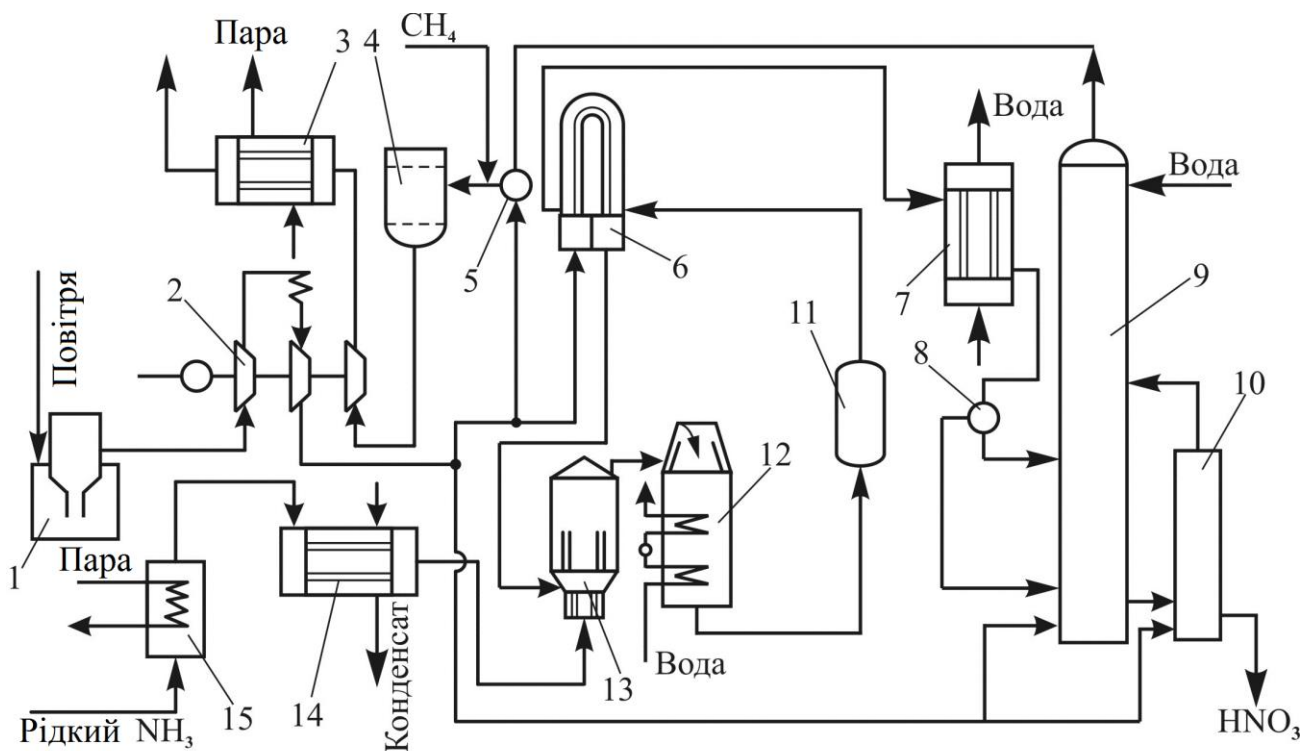
Найважливішими напрямками в удосконаленні виробництва розведеної нітратної кислоти є такі: ліквідація викидів нітрозних газів в атмосферу; забезпечення нульового балансу енергії в системах, проведення абсорбції азоту оксидів під оптимальним тиском, зниження витрат платинового каталізатора.

Методи виробництва розведеної нітратної кислоти можна розділити на три основні групи:

- виробництво під атмосферним тиском;
- виробництво під підвищеним тиском;
- комбіновані методи виробництва нітратної кислоти (окиснення аміаку здійснюють під атмосферним, перероблення азоту оксидів в кислоту – під підвищеним тиском).

Відмінною рисою вітчизняної системи, що працює під тиском 0,716 МПа, є каталітичне розкладання азоту оксидів у вихлопних газах та привод повітряно-аміачного компресора від газової турбіни, що працює на вихлопних газах, нагрітих до 973 К внаслідок спалювання природного газу.

Схема установки, що працює під тиском 0,716 МПа, наведено на рис. 5.7.



1 – фільтр; 2 – турбокомпресор; 3 – паровий котел; 4 – реактор; 5 – змішувач; 6 – теплообмінник; 7 – холодильник; 8 – сепаратор; 9 – абсорбційна колона; 10 – продувна колона; 11 – окиснювач; 12 – контактний апарат; 13 – змішувач; 14 – паротеплообмінник; 15 – випарник;

Рис. 5.7 – Схема установки, що працює під тиском 0,716 МПа.

Повітря через фільтр 1 надходить у двоступеневий турбокомпресор 2, де стискається до 0,716 МПа і потім розділяється на три частини. Основна частина повітря (46 тис. м³/год) підігрівається в теплообміннику 6 до температури 470 К і надходить у змішувач 13.

Другий потік повітря надходить у трубопровід нітрозних газів перед абсорбційною колоною; його призначення – забезпечити повноту перероблення азоту оксидів на нітратну кислоту.

Третій потік направляєється до продувної колони 10 для видудання азоту оксидів з одержаної нітратної кислоти.

Рідкий аміак випаровується у випарнику 15; газоподібний аміак, що утворився, підігрівається в паротеплообміннику 14 і надходить у змішувач 13, який конструктивно суміщений з фільтром, де відбувається остаточне очищення аміачно-повітряної суміші. Одержана в змішувачі 13 аміачно-повітряна суміш, що містить 11,5 % аміаку, надходить у контактний апарат 12 (рис. 5.8), де за температури 1200 К відбувається окиснення аміаку з утворенням азоту (II) оксиду, водяної пари та азоту. Гарячий нітрозний газ, що утворився, подається до котла-утилізатора, на якому встановлений контактний апарат. В одній системі знаходиться два контактних апарати діаметром 2,2 м;

діаметр контактної сітки – 1,6 м; кількість контактних сіток – 12. Пара, одержана в котлі-утилізаторі має тиск 1,7 МПа й температуру 500 К.

Одержаний нітрозний газ із котла послідовно проходить окиснювач 11, підігрівач повітря 6 і холодильник 7, де охолоджується оборотною водою до 320 К. У холодильнику відбувається конденсація водяної пари, окиснення NO до NO₂ та утворення нітратної кислоти концентрацією 45 – 47 % мас. З холодильника суміш газу і кислоти подається в сепаратор 8, де газ відокремлюється від кислоти, що утворилася. Нітрозний газ надходить у нижню частину абсорбційної колони 9, а конденсат – на тарілку абсорбційної колони з кислотою відповідної концентрації.

Абсорбційна колона (рис. 5.9.) має 47 тарілок сітчастого типу з отворами діаметром 2 мм. Діаметр колони становить 3,2 м, висота – 44 м. Вода надходить у верхню частину абсорбційної колони. Ступінь абсорбції становить 99 – 99,5 %. Продукт – 56 – 60 %-й розчин нітратної кислоти. Одержана кислота надходить у продувну колону 10, куди також надходить 2,5 тис. м³/год повітря з температурою близько 400 К. В абсорбційну колону 9 подається додаткове повітря в кількості 11 тис. м³.

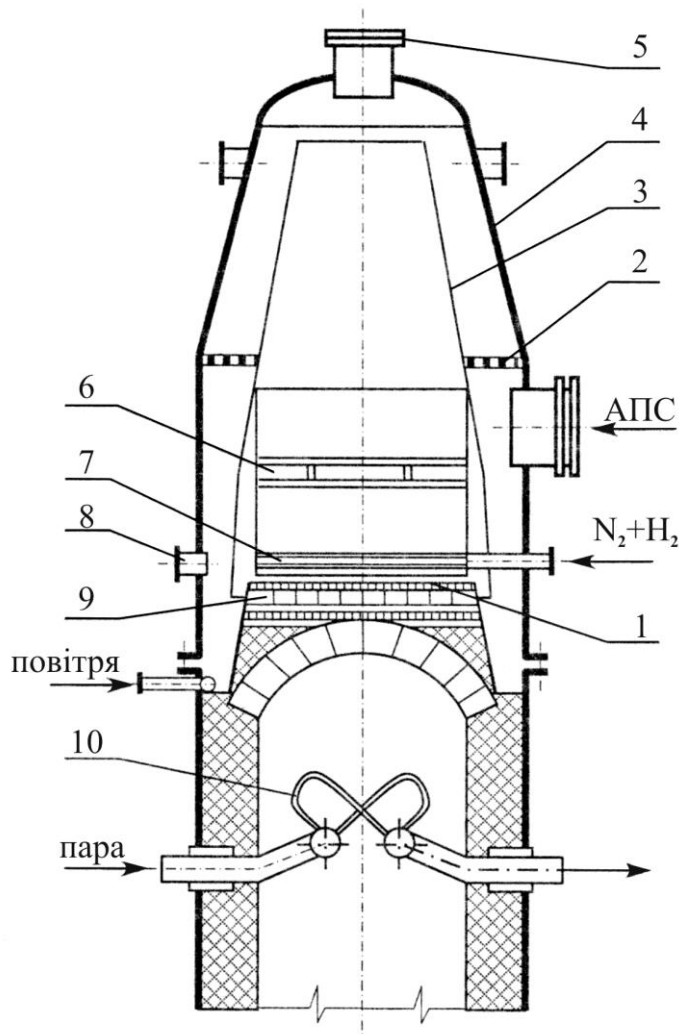
У змішувачі 5 викидні гази після абсорбційної колони змішуються із природним газом і надходять до реактора 4, де відбувається повна взаємодія кисню з метаном і відновлення азоту оксидів до азоту, при цьому використовується каталізатор АПК-2 (2 % паладію, нанесеного на Al₂O₃). Температура каталізу становить 1000 К. Далі газ розширюється в газовій турбіні і з температурою близько 680 К надходить у паровий котел 3, потім викидається в атмосферу через вихлопну трубу. Температура після газової турбіни дорівнює 680 К; вміст азоту (II) оксиду у викидних газах – 0,005 % об.

Продуктивність установки становить 360 т/добу у перерахунку на моногідрат.

Викликає інтерес, зокрема, система фірми "Гранд-Паруас" потужністю 925 т/добу кислоти. До агрегату входять чотири контактних апарати з котлами-утилізаторами, один сполучений турбокомпресор, що складається з компресора для стиснення повітря до 0,4 МПа, компресора для стиснення нітрозних газів від 0,4 до 1 МПа, парової турбіни й турбіни для рекуперації енергії відхідних газів.

У складі агрегату є окиснювальна колона діаметром 3,7 м і висотою 25 м, установлена перед турбіною нітрозних газів, та абсорбційна колона діаметром 6 м і висотою 25 м. У цій системі витрата енергії практично зведена до нуля, втрати платини становлять лише 0,085 г/т. За витрати 281 кг аміаку на 1 т продукції й концентрації продукційної кислоти 56 % HNO₃ вміст азоту (II) оксиду у відхідних газах становить 0,05 %.

У наш час у країнах СНД працює комбінована система АК-72. Відмітною особливістю її є окиснення аміаку під тиском 0,45 МПа, абсорбція азоту оксидів – 1,1 МПа. Потужність установки становить 1100 т/добу. Концентрація одержаної кислоти досягає 62 % мас.



1 – касета із платиноїдними сітками; 2 – розподільна решітка; 3 – внутрішній конус; 4 – корпус апарата; 5 – вибухова пластина; 6 – розподільний пристрій; 7 – розпалювальний пристрій; 8 – штуцер розпалювального пристрою (на рисунку пристрій не показаний); 9 – підтримуючий пристрій; 10 – пароперегрівач котла-утилізатора

Рис. 5.8 – Контактний апарат

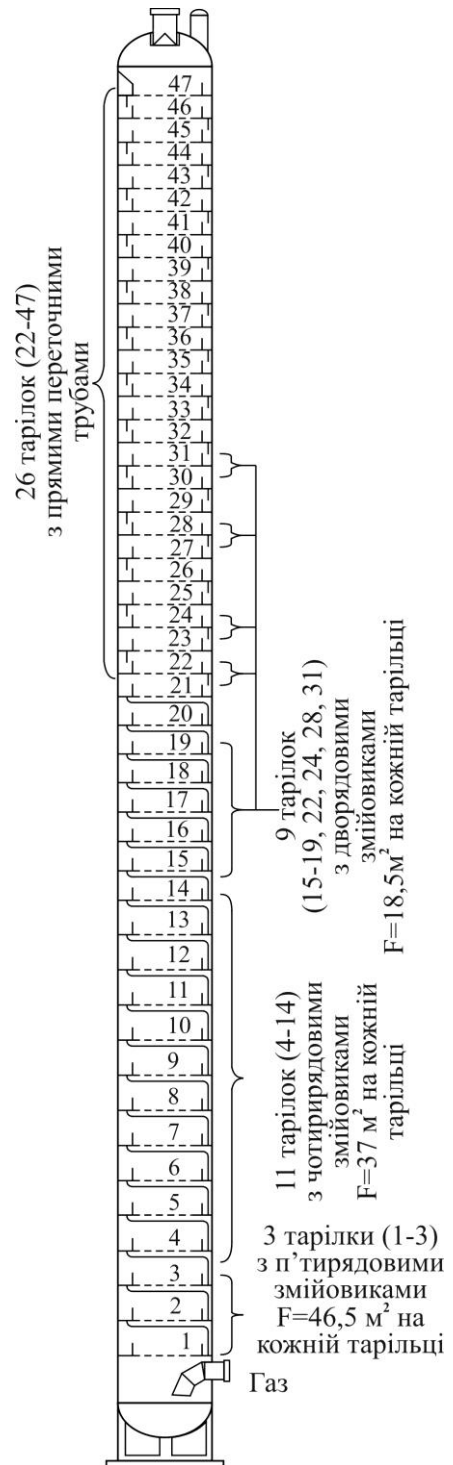


Рис. 5.9 – Абсорбційна колона

Технологічна схема агрегату АК-72 наведено на рис. 5.10.

Атмосферне повітря після очищення від механічних домішок на фільтрах грубого та тонкого очищення в апараті 1 надходить до осьового повітряного компресора 2. Стиснене повітря поділяється на 2 потоки, у яких основний потік надходить в апарати окиснення аміаку 10, а другий потік (10 – 14 % від сумарних витрат повітря на технологію) проходить послідовно підігрівач газового аміаку 6, продувну колону 25 і 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 тепла циркулюючої води. Вологий газоподібний аміак очищується у фільтрі 5 від механічних домішок (каталітичний пил) і пари мастила, нагрівається у підігрівачі 6 стисненим повітрям, а в холодну пору року – додатково у теплообміннику 7 парою. Гарячий газоподібний аміак змішується з повітрям у змішувачі 8, що вмонтований у верхню частину контактного апарата 10. Аміачно-повітряна суміш піддається додатковому тонкому очищенню у фільтрі 9, що також вмонтований у контактний апарат.

Окиснення (конверсія) аміаку здійснюється на каталітичних сітках із платино-родієво-паладієвого сплаву.

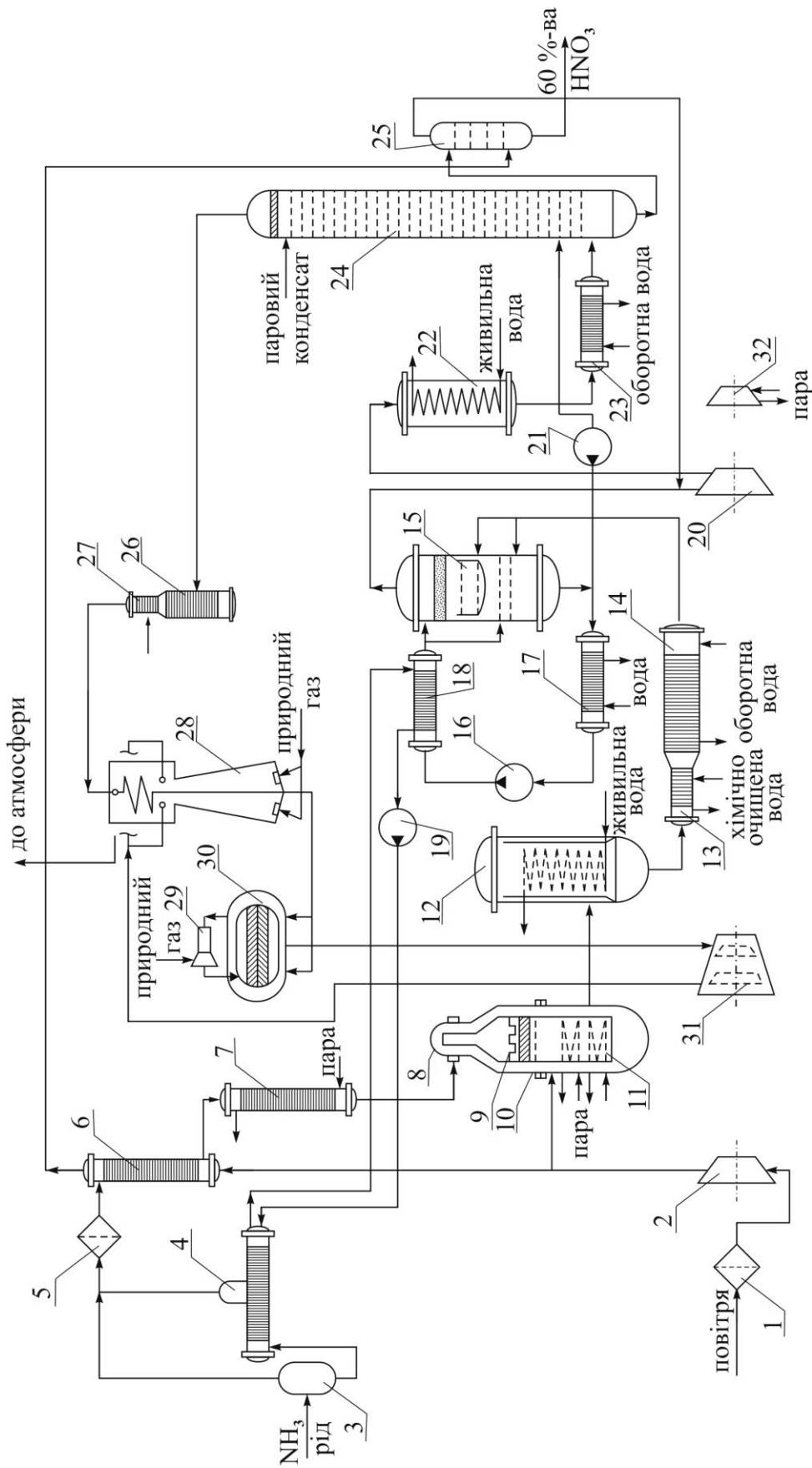
Гарячі нітрозні гази охолоджуються послідовно в котлі-утилізаторі 11, що розташований під каталізаторними сітками, в економайзері 12, підігрівачі хімічно очищеної води 13, холодильнику-конденсаторі 14 і промивачі 15. У промивачі 15 поряд з процесами охолодження нітрозного газу та конденсації пари з утворенням нітратної кислоти здійснюється промивання нітрозних газів від аміаку, що не прореагував на каталізаторних сітках, та від амонію нітрит-нітратів, які утворюються з аміаку та азоту оксидів у тракці до промивача (особливо під час пуску).

Промивач 15 зрошується нітратною 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 15 40 – 45 % нітратна кислота насосом 21 подається в абсорбційну колону 24.

Охолоджений нітрозний газ потрапляє в нагнітач 20, стискується до 1,079 МПа, далі поступово охолоджується в 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 % нітратна кислота надходить у продувну колону 25, де за тиску 0,392 МПа з неї віддувають розчинені азоту оксиди повітрям, і далі самопливом прямує до сховища.

Відхідні гази з абсорбційної колони надходять в уловлювач 26 із вмонтованим теплообмінником 27, у якому вони підігріваються для випаровування дрібних бризок, а потім – у підігрівач 28. Протитечійне підігрівання стиснутих відхідних газів здійснюється послідовно розширеними відхідними газами з газової турбіни та димовими газами, які утворюються в процесі згоряння природного газу в підігрівачі 28.



1 – повітряний фільтр; 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 промивач; 16, 19, 21 – насоси; 17, 18 – теплообмінники; 20 – нітрозний нагнітач; 24 – абсорбційна колона; 25 – продуквна колона; 26 – уловлювач; 30 – реактор каталітичного очищення; 31 – газова турбіна, 32 – парова турбіна.

Рис. 5.10 – Технологічна схема агрегату АК-72

Підігріті відхідні гази проходять оболонку реактора каталітичного очищення 30 і змішуються із природним газом у змішувачі 29. Суміш потрапляє в реактор каталітичного очищення 30, де на двоступеневому каталізаторі за надлишку природного газу відбувається відновлення азоту оксидів до азоту з одночасним підігрівом відхідних газів до 1023 – 1043 К. Гарячі відхідні гази прямують на рекупераційну газову турбину 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. Грубе очищення повітря здійснюється на фільтрах ФГО-1,8, тонке – на фільтрах Д-33. Номінальний аеродинамічний опір фільтра повітря близько 1,5 – 2,0 кПа. Вміст пилу після фільтра не повинен перевищувати 0,007 мг/м³ повітря.

Випаровування та підігрівання аміаку. В агрегаті АК-72 використовують рідкий аміак. Випаровування рідкого аміаку здійснюється за тиску 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 в замкненому контурі. Застосування замкненої циркуляційної системи води в схемі АК-72 дає змогу 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 контактування.

В агрегаті АК-72 значення цих параметрів такі: тиск – 0,28 – 0,45 МПа; температура – 1113 – 1133 К; вміст аміаку в 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 до NO₂ температура нітрозних газів підвищується до 612 – 623 К, а за подальшого окиснення в трубопроводі та в окиснювальному об'ємі економайзера 12 – до 653 – 673 К.

У економайзері нітрозний газ охолоджується до 473 К (на виході з пакета) і 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 в холодильник–конденсатор 14 температура нітрозного газу становить 423 К, а його окисненість – близько 65 %. У холодильнику-

конденсаторі продовжується охолодження газу, здійснюється конденсація водяної пари та утворення 37 – 45 % нітратної кислоти. На виході із цього апарата нітрозний газ має температуру 318 – 333 К. Далі газ надходить у промивач 15, де утворюється 40 – 45 % азотна кислота.

На виході із промивача нітрозний газ має температуру 318 – 323 К і окисненість 67 – 70 %, вміст амонію нітрату у вигляді аерозолів становить 100 – 300 мг/м³, а бризок нітратної кислоти – 0,5 % мас.

Абсорбція азоту оксидів. Процес абсорбції азоту оксидів здійснюється за тиску 1,079 МПа (на вході в абсорбційну колону). Гідравлічний опір колони в діапазоні робочих навантажень становить 58,8 – 78,5 кПа. Перед подачею в 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 відбувається процес конденсації пари води з утворенням 65 – 66 % нітратної кислоти.

Нітрозні гази на вході в колону містять 6,4 – 6,5 % об. азоту оксидів та 4,0 – 4,1 % об. кисню. Із промивача 15 40 – 45 % нітратна кислота надходить на 7 – 8 тарілки колони 24, на яких (з розрахунку) нітратна кислота має близьку концентрацію. Кислота на виході з абсорбційної колони містить 0,5 – 0,8 % мас. розчинених азоту оксидів. Видування азоту оксидів здійснюється в продувній колоні 25 на чотирьох провальних тарілках за температури кислоти 323 – 343 К та тиску 0,275 – 0,392 МПа.

Підігрівання відхідних газів. У підігрівачі ПВГ-1200 стиснутий відхідний газ нагрівається до 753 – 773 К. Температура відхідних газів, які викидаються в атмосферу, становить 473 – 483 К.

Каталітичне очищення відхідних газів від азоту оксидів. В агрегаті АК-72 використовується високотемпературне каталітичне очищення на двоступеневому каталізаторі; як перший ступінь застосовується паладієвий каталізатор АПК-2, що містить 2 % мас. Pd, як другий – активований алюмінію оксид Al₂O₃.

Розрахункова температура відхідного газу на вході в реактор становить 753 К, на виході – 1033 К, розрахунковий вміст кисню в відхідному газі на вході в реактор становить 2,4 % об. За таких умов витрати природного газу становлять 45 м³/т HNO₃. Вміст NO_x в очищених відхідних газах після реактора не перевищує 0,005 % об.

Добова продуктивність агрегату АК-72 становить 1150 т 100 % HNO₃, вона визначається продуктивністю осьового повітряного компресора.

Із зниженням температури розчинність кисню у кислоті, насиченій азоту (II) оксидом, збільшується, внаслідок чого швидкість окиснення NO також значно підвищується. З урахуванням цього фахівцями фірми "Кюльман" було сконструйовано абсорбційну колону з тарілками складної конструкції.

Метод одержання 68 – 80 % розчину нітратної кислоти полягає в поглинанні газоподібних та рідких азоту оксидів в абсорбційній колоні, що працює під тиском 0,4 – 0,9 МПа. Рідкі азоту оксиди вводяться в абсорбційну

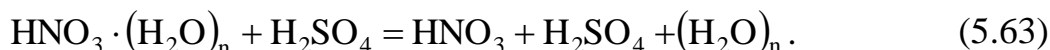
колону нижче зони утворення 50 – 63 % розчину нітратної кислоти. У рідкому вигляді оксиди можна одержати під час охолодження частини звичайного нітрозного газу, що потрапив у колону. Верхня її частина прохолоджується розсолем до 270 К.

Величезні можливості для одержання нітратної кислоти підвищеної концентрації з'являються в процесі використання концентрованих азоту оксидів, одержаних за комбінованим методом виробництва сульфатної та нітратної кислот, що був запропонований В.І. Атрощенко, А.Н. Цейтліним, А.Я. Крайнею та О.М. Смірноюю.

5.6 Концентрування розведеної нітратної кислоти

Безпосередня дистиляція розведених водяних розчинів нітратної кислоти дозволяє концентрувати її практично до вмісту 60 – 65 % мас. HNO_3 ; 68,4 % розчин HNO_3 відповідає азеотропному складу й має максимальну температуру кипіння 394,9 К (рис. 5.11).

Тільки введенням у розведену нітратну кислоту водовіднімаючих речовин (концентрована сульфатна кислота, магнію нітрат та ін.) можна підвищити тиск насиченої пари HNO_3 і здійснити відгонку концентрованої нітратної кислоти. Температури кипіння розчинів сульфатної кислоти значно вище температури кипіння концентрованої нітратної кислоти, тому в процесі дистиляції в парі буде перебувати HNO_3 , а в кубовому залишку – водяний розчин сульфатної кислоти. Вода, яка раніше була зв'язана з нітратною кислотою, утворює сполуки із сульфатною кислотою:



З діаграми рівноважних концентрацій нітратної кислоти в парі над сумішами $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ (рис. 5.12), випливає, що для одержання дистиляту у вигляді 98 % розчину HNO_3 вміст води в початковій суміші не повинен перевищувати 20 % мас.

В процесі концентрування нітратна кислота частково розкладається на азоту оксиди, які утворюють із сульфатною кислотою нітрозилсульфатну кислоту. Тому її необхідно денітрозувати парою, причому повніше перебігає цей процес за концентрації сульфатної кислоти нижче 70 %. Витрати сульфатної кислоти визначаються залежно від початкової концентрації нітратної кислоти та витрат пари з урахуванням нагрівання обробленої кислоти до 433 К та розведення її до концентрації 68 – 70 % H_2SO_4 .

Концентрування розведених розчинів нітратної кислоти за допомогою сульфатної кислоти здійснюється в колонах барботажного типу. Пара нітратної кислоти, що відокремлюється в цих апаратах, конденсується в холодильнику, який охолоджується водою, а розведена (відпрацьована) сульфатна кислота після денітрації надходить на випарювання до концентрації 92 – 93 % H_2SO_4 і

знову використовується для концентрування розведеної нітратної кислоти. Отже, сульфатна кислота циркулює в замкнутому циклі, а витрати її зумовлюється тільки виробничими втратами.

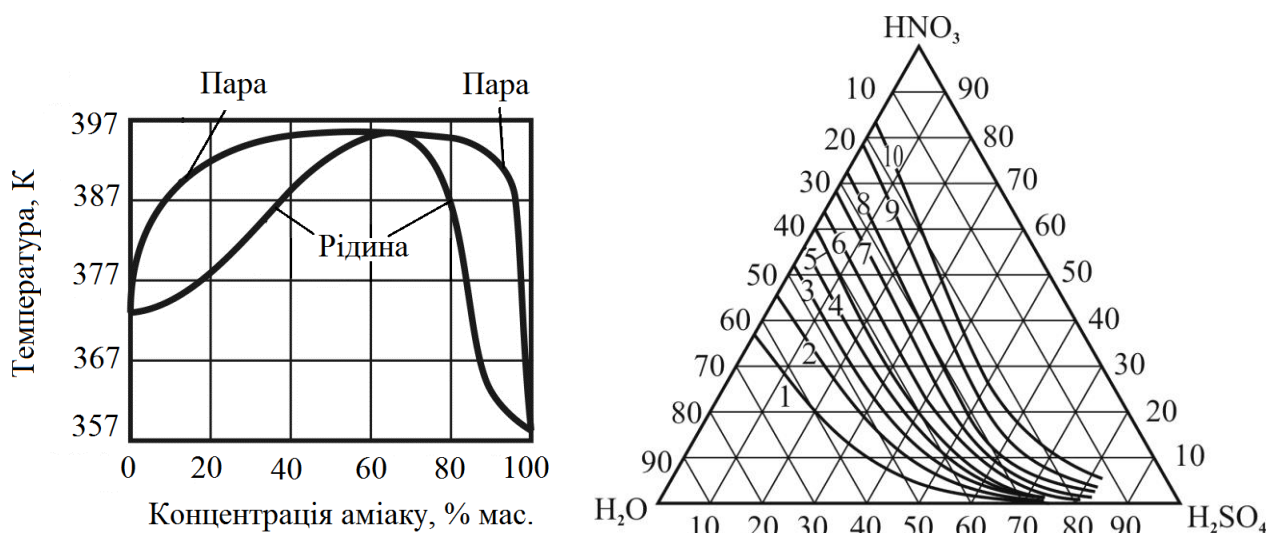
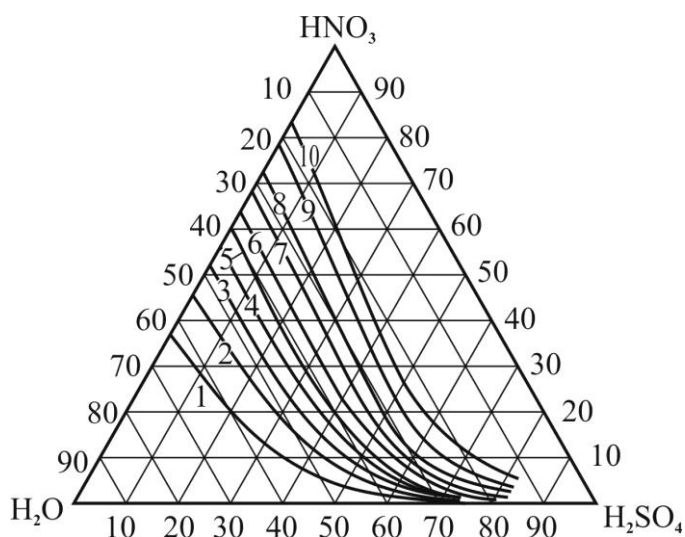


Рис. 5.11 – Діаграма кипіння системи $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$



1 – 10 %; 2 – 20 %; 3 – 30 %; 4 – 40 %; 5 – 50 %; 6 – 60 %; 7 – 70 %; 8 – 80 %; 9 – 90 %; 10 – 95 %.

Рис. 5.12 – Рівноважні концентрації нітратної кислоти в парі над сумішами $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$

З відомих схем концентрування розведеної нітратної кислоти широке поширення одержала схема, що наведена на рис. 5.13.

Розведена нітратна кислота з напірного бака 1 направляється в колону 6 через два витратоміри 3, підключених паралельно. Частина кислоти проходить випарник 4 і у вигляді парорідинної суміші надходить на десяту тарілку колони, залишкова кислота у холодному стані подається на три паралельні тарілки вище. Купоросне масло з напірного баку 2 через регулюючу коробку 5 направляється на 16-ту тарілку колони. Під першу тарілку колони подається гостра пара для денітрації відпрацьованої сульфатної кислоти.

Пара нітратної кислоти відводиться через штуцер у кришці колони (після 20-ї тарілки) і конденсується в холодильнику 7. Кислота, що утворюється, містить велику кількість розчинених азоту оксидів, а тому повертається на верхню тарілку колони 6, де продувається парою нітратної кислоти, яка подається із колони в конденсатор. Концентрована кислота, звільнена від азоту оксидів, проходить дві вибільні тарілки, відводиться з колони 6 і після охолодження у холодильнику 8 подається до сховища.

Частина пари нітратної кислоти, що не сконденсувалася у холодильнику 7, у суміші з азоту оксидами та повітрям, яке може проникати у систему через нещільність в апаратурі, поглинається водою у башті 10, де утворюється 50 %

розчин HNO_3 , який внаслідок охолодження у холодильнику 9, потрапляє у збірник 11. Відпрацьована сульфатна кислота виходить з колони 6 та подається на концентрування

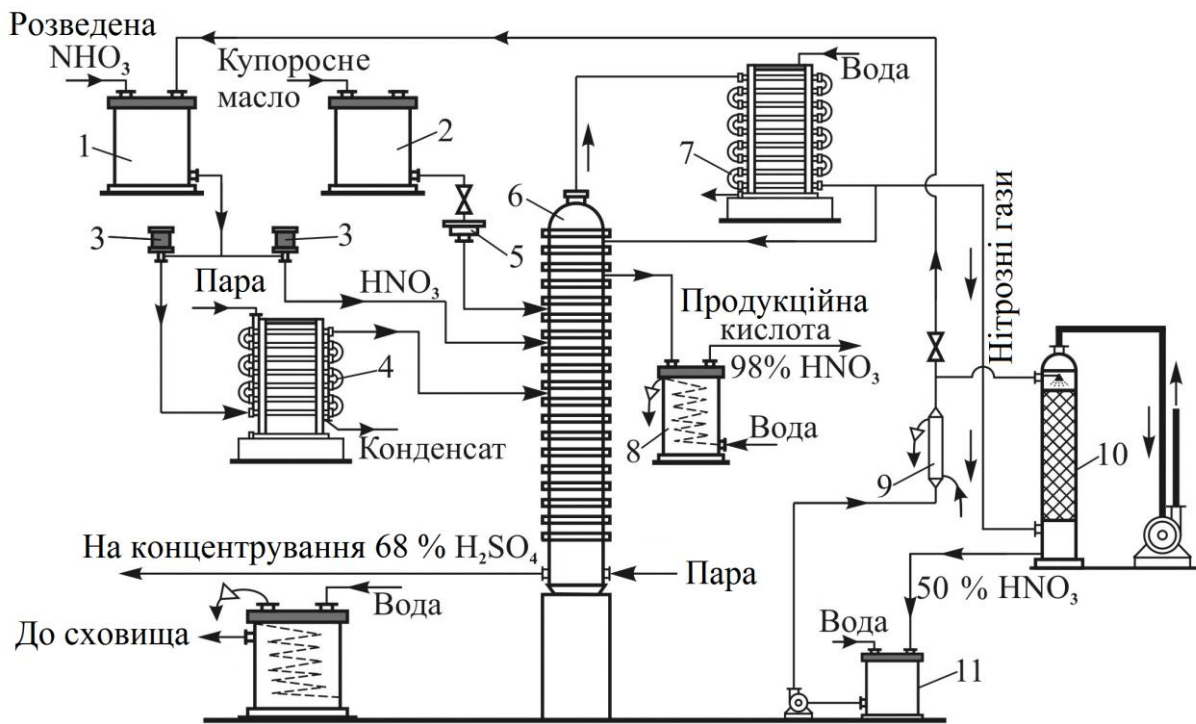


Рис. 5.13 – Схема установки для концентрування розведеної нітратної кислоти за допомогою сульфатної кислоти

Температура пари нітратної кислоти на виході з колони 6 дорівнює 358 К, після конденсатора 7 – близько 303 К. У верхній частині колони підтримують невеликий вакуум (розрідження в межах 20 – 50 мм рт. ст.). Відпрацьована сульфатна кислота 65 – 70 % концентрації, що містить до 0,03 % мас. азоту оксидів та нітратної кислоти, виходить із колони за температури 423 – 440 К. Тиск перегрітої пари на вході в колону не перевищує 0,15 МПа, а температура становить приблизно 520 К. Тиск насиченої пари, що надходить у випарник 4, становить 0,4 – 0,6 МПа.

Витратні коефіцієнти на 1 т HNO_3 у вигляді концентрованої нітратної кислоти наведено в табл. 5.11.

Із табличних даних видно, яке велике значення в процесі концентрування нітратної кислоти має використання початкового 67 – 68 % розчину HNO_3 замість 48 – 50 %.

Концентраційна колона звичайно складається з 20 царг, її габаритна висота 8,77 м, діаметр 1 м; висота царги 0,36 м (крім нижньої й верхньої царг висотою 0,76 м), товщина стінок царги 25 мм, діаметр горловини царги 0,35 м.

Таблиця 5.11 – Витратні коефіцієнти на 1 т HNO_3 у вигляді концентрованої нітратної кислоти

Найменування витрат	Витратний коефіцієнт
Розведена нітратна кислота (у перерахунку на HNO_3), т	1,01 – 1,015
Сульфатна кислота (92 – 93 % мас. H_2SO_4), т	
за початкової концентрації: 48 – 50 % мас. HNO_3	4,0 – 3,8
58 – 60 % мас. HNO_3	3,0 – 2,8
67 – 68 % мас. HNO_3	2,3 – 2,1
Охолоджуюча вода, м ³	40 – 30
Пара, т:	
перегріта	0,3 – 0,2
насичена	0,25 – 0,15
Електроенергія, кВт · год	12 – 10

Викликає інтерес використання в якості водовіднімаючого засобу магнію нітрату замість сульфатної кислоти.

З діаграми стану системи $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 5.14) випливає, що в процесі одержання концентрованої нітратної кислоти (близько 95 % мас. HNO_3) вміст води в потрійній системі не повинен перевищувати 25 – 30 %.

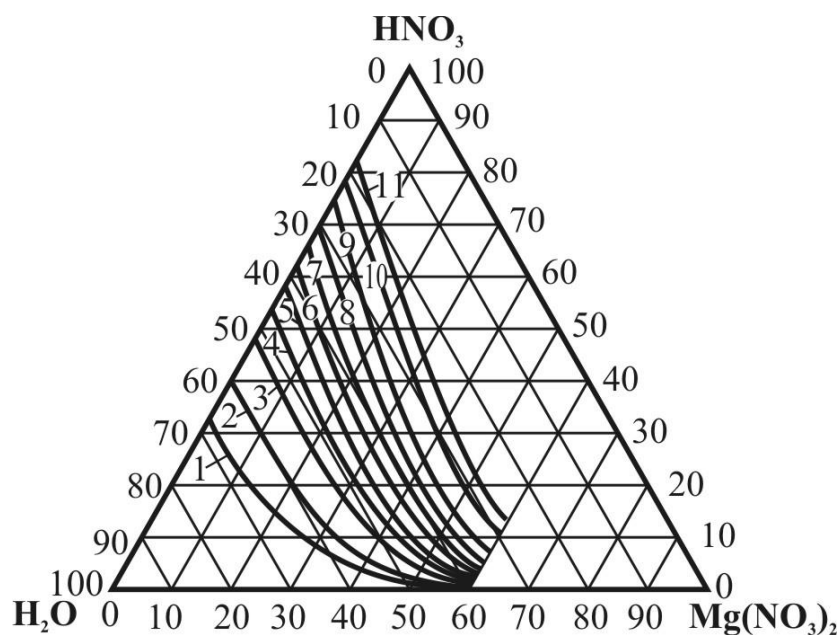


Рис. 5.14 – Діаграма стану системи $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Значення C_{HNO_3} , % мас.: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50; 7 – 60; 8 – 70; 9 – 80; 10 – 90; 11 – 95

На рис. 5.15 наведено схему концентрування нітратної кислоти за допомогою магнію нітрату. Установа концентрування нітратної кислоти складається з випарної та дистиляційної колон, конденсатора концентрованої нітратної кислоти та концентратора розчину магнію нітрату.

Розведена азотна кислота подається у випарну колону 2 тарілчастого типу. Сюди ж на одну тарілку вище введення нітратної кислоти подається підігрітий до 373 К у кип'ятильнику 8 72 % розчин магнію нітрату.

У нижній частині випарної колони за допомогою кип'ятильника 1 температура розчину підтримується в межах 430 – 450 К.

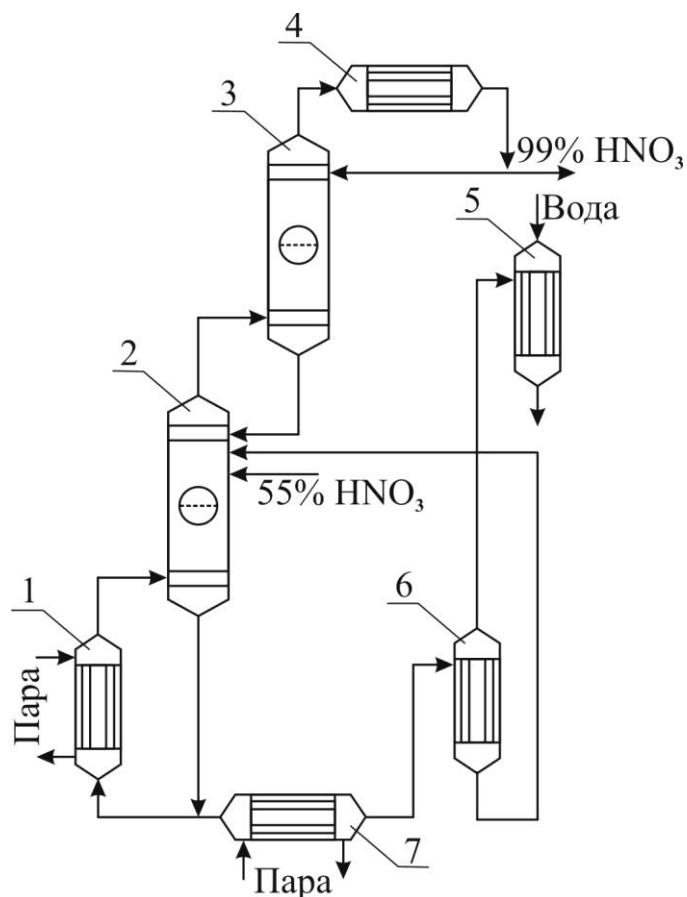


Рис. 5.15 – Схема установки для концентрування нітратної кислоти за допомогою магнію нітрату

Пара, що виходить з випарної колони і містить близько 87 % мас. HNO_3 та 13 % мас. води, направляється в дистиляційну колону 3. Розчин магнію нітрату, що містить близько 55 % мас. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, надходить через кип'ятильник 7 на концентрування до вмісту 72 % мас. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Пара води, що виділяється з розчину у вакуум-випарнику 6, надходять у барометричний конденсатор 5. У дистиляційній колоні 3 відбувається концентрування 87 % розчину HNO_3 до вмісту 99 % мас. HNO_3 . Його пара за 360 К надходить у конденсатор 4, потім частина конденсату у вигляді флегми повертається у

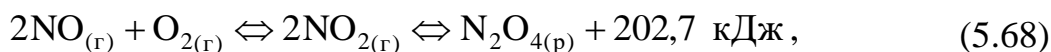
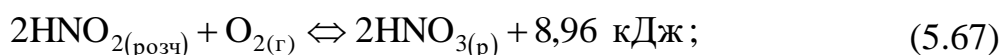
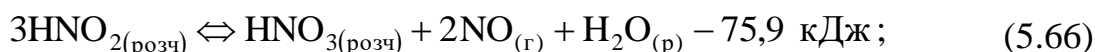
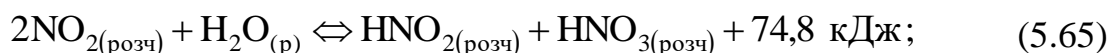
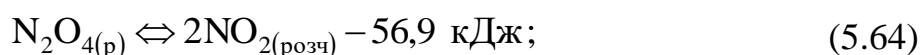
дистиляційну колону, а решта концентрованої кислоти передається до сховища. Утворений в дистиляційній колоні 75 % розчин HNO_3 стікає у випарну колону.

Співвідношення концентрованого розчину $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ та нітратної кислоти, яка поступає, має бути не менше 2,5, щоб концентрація відпрацьованого розчину магнію нітрату була не нижче 55 %. Перевага цього способу концентрування нітратної кислоти полягає в значно менших експлуатаційних витратах (вдвічі), менших капітальних затратах (на 30 – 40 %) та у можливості одержання нітратної кислоти, що не містить H_2SO_4 . Крім того, усувається забруднення атмосфери сульфатнокислотним туманом, що утворюється, в процесі концентрування сульфатною кислотою. Однак цей спосіб пов'язаний з великою витратою пари.

5.7 Прямий синтез концентрованої нітратної кислоти

Одержання концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу ґрунтується на застосуванні рідкого N_2O_4 та проведенні процесу його взаємодії з водою та киснем під високим тиском і за підвищеної температури.

Механізм одержання концентрованої нітратної кислоти за методом прямого синтезу можна представити у вигляді таких рівнянь:



де р – рідина, г – газ, розч – розчин.

Сумарна реакція цього процесу:



Технологічний режим процесу синтезу концентрованої нітратної кислоти повинен забезпечити високий ступінь перетворення компонентів реакції та її більшу швидкість. Оскільки швидкість утворення нітратної кислоти сильно уповільнюється в присутності азоту (II) оксиду, треба перш за все максимально прискорити окиснення NO . Це викликає необхідність утворення високого парціального тиску кисню та проведення процесу під тиском близько 4 МПа. У свою чергу проведення процесу синтезу концентрованої нітратної кислоти під

високим тиском вимагає підвищеної температури. За низьких температур реакція розкладення нітрітної кислоти або реакція її окиснення лімітує загальну швидкість процесу. З підвищенням температури збільшується кількість N_2O_4 , що перетворюється на NO_2 , та зростає швидкість гідролізу NO_2 водою. Крім того, як для зміщення рівноваги, так і для збільшення швидкості реакції необхідний значний надлишок N_2O_4 порівняно з його теоретично розрахованою кількістю. У цих умовах є можливим синтез 98 – 99 % розчину HNO_3 з відносно великою швидкістю.

Для одержання рідкого N_2O_4 та взаємодії його з водою (вільною чи тією, що міститься у розведеній нітратній кислоті) потрібно проведення нових операцій, що значно змінять звичайну схему виробництва нітратної кислоти. Ця схема змінюється також залежно від того, чи застосовуються в процесі одержання рідкого N_2O_4 нітрозні газу, які утворюються під час окиснення аміаку повітрям чи киснем, або газу, які виділяються внаслідок інверсії нітратів.

У випадку застосування нітрозних газів, отриманих окисненням аміаку повітрям, процес синтезу концентрованої нітратної кислоти складається з таких стадій:

- 1) охолодження нітрозних газів та відокремлення надлишку води;
- 2) окиснення NO до NO_2 ;
- 3) поглинання NO_2 концентрованою нітратною кислотою;
- 4) розкладання одержаного розчину та виділення з нього чистого N_2O_4 (тут також проводиться і відбілювання одержаної концентрованої нітратної кислоти для виділення азоту оксидів);
- 5) конденсації N_2O_4 ;
- б) перероблення суміші N_2O_4 та розведеної нітратної кислоти під тиском в присутності кисню.

Перша стадія – охолодження нітрозних газів – проводиться, як правило, у два прийоми: спочатку у швидкісному холодильнику, а потім у звичайному холодильнику-конденсаторі. Такий метод охолодження пов'язаний з необхідністю відведення з нітрозних газів частини реакційної води, непотрібної для процесу синтезу HNO_3 .

У нітрозних газах, одержаних контактним окисненням аміаку, міститься велика кількість водяної пари. Відповідно до рівняння реакції:

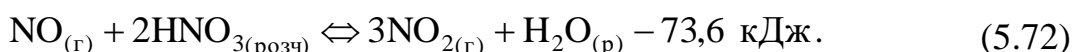


для одержання 100 % нітратної кислоти необхідно приблизно 1/3 реакційної води, решту 2/3 води потрібно видалити з нітрозних газів. Одночасно з конденсацією водяної пари йде утворення NO_2 та його поглинання водою, тому необхідно швидко виділити надлишок води для зменшення втрат нітратної кислоти, з конденсатом, що відводиться. Це легко здійснити, якщо

окиснення аміаку проводити під атмосферним тиском, у цьому випадку конденсат може містити 2 – 3 % кислоти. Під тиском 0,716 МПа конденсат містить уже не менш 30 % HNO_3 . Внаслідок утворення нітратної кислоти в конденсаті концентрація азоту оксидів в нітрозних газах знижується на 20 – 35 %, що ускладнює подальший процес утворення концентрованих азоту оксидів.

Для видалення з гарячих нітрозних газів $2/3$ реакційної води, а також води, яка вноситься в систему повітрям, встановлюють швидкісні холодильники, розраховані на інтенсивне охолодження тільки до температури, що відповідає парціальному тиску пари $1/3$ води, яка залишається у газах. У цьому випадку NO_2 та HNO_3 будуть утворюватися менше, ніж у звичайних холодильниках. Інтенсивне охолодження газу досягається завдяки розвиненій поверхні теплообміну за малого окиснювального об'єму, а також створенням високих швидкостей газового потоку і великої різниці температур газу та охолоджуючої води.

Окиснення NO , одержаного окисненням аміаку повітрям, проводять послідовно у дві стадії шляхом гомогенного окиснення киснем повітря та гетерогенного окиснення концентрованою нітратною кислотою за реакціями:



Оптимальний ступінь окиснення NO киснем повітря знаходиться в межах 93 – 94 % у системах, що працюють під атмосферним тиском, та в межах 96 – 97 % у системах, що працюють під підвищеним тиском. В процесі наступного гетерогенного окиснення NO , що залишився в газі, концентрованою нітратною кислотою, її концентрація знижується до 70 – 75 % HNO_3 . Частина продукційної кислоти, що застосовується для окиснення NO , знов у вигляді азоту оксидів та розведеної кислоти повертається в цикл.

Швидкість реакції та зміщення рівноваги реакції окиснення NO праворуч збільшуються з підвищенням температури. Швидкість окиснення NO зростає також з підвищенням концентрації нітратної кислоти. Тривалість окиснення становить декілька секунд.

Конденсація азоту оксидів є звичайним процесом зрідження, що ґрунтується на зміні тиску їх насиченої пари залежно від температури. У більшості випадків конденсацію проводять у два етапи: у першому конденсаторі охолоджуючою водою, а в другому конденсаторі розсолем до температури 263 К. Охолоджувати нітрозні гази нижче 263 К не рекомендується тому, що при цьому випадає твердий N_2O_4 , що закупорює трубки апаратів.

Нітрозні гази, одержані окисненням аміаку повітрям, містять максимум 11 % об. азоту оксидів, що відповідає їх парціальному тиску 11,13 кПа, тоді як тиск пари ($\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$) над рідким N_2O_4 за 263 К дорівнює 20,27 кПа. Отже,

без застосування підвищеного тиску рідкий N_2O_4 одержати з таких газів неможливо.

Вважаючи, що ступінь дисоціації N_2O_4 за 263 К становить 9 %, можна визначити тиск азоту оксидів за концентрації їх 11 % об. (в перерахунку на NO_2) за формулою:

$$P_{NO_2} + P_{N_2O_4} = 760 \cdot \left(0,11 \cdot 0,09 + \frac{0,11 \cdot 0,91}{2} \right) = 45,6 \text{ мм. рт. ст.} \quad (5.73)$$

Для підвищення парціального тиску азоту оксидів до тиску насиченої пари, рівного 152 мм рт. ст. за 263 К, загальний тиск газу потрібно підвищити мінімум до 0,33 МПа. За великого тиску буде відбуватися конденсація азоту оксидів; чим вище тиск, тим більше ступінь конденсації.

Залежність ступеня конденсації азоту оксидів від температури та тиску наведено в табл. 5.12.

Таблиця 5.12 – Ступінь конденсації NO_2 за $C_{NO_2} = 10$ % об.

P, МПа	T, К				
	278	270	263	257,5	253
0,5	–	9,75	45,10	56,96	68,59
0,8	16,61	44,74	66,18	73,40	80,54
1,0	33,12	56,10	72,90	78,85	84,49

Наявність у нітрозних газах невеликої кількості водяної пари поліпшує умови конденсації азоту оксидів, сприяючи зниженню температури замерзання рідини.

Другий метод одержання чистого N_2O_4 заснований на добрій розчинності NO_2 у концентрованій нітратній кислоті за знижених температур. Концентрованою нітратною кислотою можна поглинати NO_2 з розведених газів, а в процесі наступного розкладання розчину, що утворився, одержати майже 100 % NO_2 . Розчинність NO_2 у безводній нітратній кислоті за високих температур наведено в табл. 5.13.

Таблиця 5.13 – Розчинність NO_2 у безводній нітратній кислоті

T, К	351,5	343	333	323	313	306
Розчинність, %	0	3,1	7,8	14,2	21,5	27,6

Розчинність азоту оксидів в 97 % розчині HNO_3 за 263 К наведено в табл. 5.14.

Таблиця 5.14 – Розчинність азоту оксидів у 97 % розчині нітратної кислоти

Вміст NO_2 у газі, % об.	10	15	20	25	30
Вміст NO_2 у розчині ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_2$), % мас.	29,4	34,0	37,2	41,0	45,0

Тиск пари над системою $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4$ наведено в табл. 5.15.

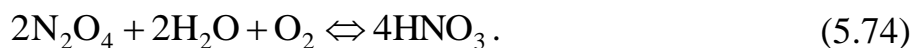
Таблиця 5.15 – Тиск насиченої пари над системою $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4$

Концентрація N_2O_4 у суміші $\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_4$, % мас.	Тиск пари за 263 К, мм. рт. ст.			Тиск пари за 273 К, мм. рт. ст.		
	$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$	P_{NO_2}	P_{HNO_3}	$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$	P_{NO_2}	P_{HNO_3}
0	0	0	6,94	0	0	14,15
5	0,20	1,18	6,52	0,34	2,12	13,74
10	2,05	2,05	5,97	1,31	4,17	12,92
15	2,82	3,13	5,60	3,54	6,86	11,74
20	4,39	4,86	5,15	7,94	10,27	10,39
25	8,58	6,80	4,62	16,20	14,86	9,12
30	15,20	9,06	4,00	26,80	18,87	7,99
35	23,32	11,20	3,40	42,66	23,53	7,00
40	37,45	14,28	2,77	67,52	29,96	5,72
45	58,40	12,80	2,10	101,60	36,72	4,68
50	89,00	21,90	1,40	149,70	44,65	2,65
52	105,20	–	–	172,64	49,90	(2,50)
54	122,30	–	–	199,40	49,50	(1,90)
Розшарування розчину						
97	122,5	–	–	203,6	50,9	0
98,5	123,3	–	–	203,6	50,9	0
100	124,1	–	–	209,7	52,7	0

Відганяння азоту оксидів з розчинів нітратної кислоти зазвичай проводять за температури близької до 358 К, у колонах з чистого алюмінію з тарілками чи з насадкою з кілець. Свіжий охолоджений до 273 К розчин подають у верхню частину колони. Перетікаючи вниз, розчин зустрічається на насадці з парою, що піднімається йому назустріч, нагрівається за рахунок теплоти пари, виділяючи азоту оксиди і збагачується нітратною кислотою.

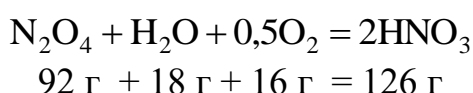
Рідкі азоту оксиди застосовуються перш за все для безпосереднього одержання концентрованої нітратної кислоти. Для цього їх змішують у певній пропорції з водою та обробляють чистим киснем в автоклаві під тиском. У виробництві рідких азоту оксидів з нітрозних газів як побічний продукт утворюється розведена нітратна кислота, тому в процесі приготування сирови

суміші в автоклав замість води вводять розведену нітратну кислоту. В автоклаві вода та кисень взаємодіють з азоту оксидами за сумарною реакцією:



За невеликого тиску та високої температури швидкість процесів лімітується окисненням азоту (II) оксиду, за низької температури – розкладанням нітритної кислоти, за великого тиску кисню та в концентрованих розчинах нітратної кислоти – швидкістю гідролізу азоту оксидів водою.

За тиску 4,0 МПа оптимальний температурний режим процесу знаходиться в межах 340 – 350 К. Співвідношення компонентів суміші, що переробляється в автоклаві, становить:



або на 1 тону нітратної кислоти:

$$730 \text{ кг} + 143 \text{ кг} + 127 \text{ кг} = 1000 \text{ кг}.$$

Мінімальне мольне співвідношення $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$, масове співвідношення $92 : 18 = 5,11 : 1$. За співвідношення $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$ більше 5,11 швидкість реакції сильно зростає.

Зі збільшенням надлишку N_2O_4 у суміші, що переробляється в концентровану нітратну кислоту, рівновага реакції зміщується праворуч, а швидкість процесу підвищується. За умов великого надлишку N_2O_4 у суміші процес її перероблення в автоклаві можна вести і за низького тиску. Однак у цьому випадку одержання концентрованої нітратної кислоти на одну операцію зменшується, зростають також витрати на відганяння надлишкового N_2O_4 із продукційної кислоти та витрати води і холоду на конденсацію відігнутого надлишкового N_2O_4 . Чим вище концентрація HNO_3 у продукційній кислоті, тим більше часу потрібно витратити на проведення операції в автоклаві. Якщо замість 90 % розчину HNO_3 одержати 95 % розчин кислоти, тривалість процесу збільшиться вдвічі, а в процесі одержання 98 % розчину – у чотири рази.

Періодичний процес автоклавовання малопродуктивний і неекономічний.

Авторами В.Т. Єфімовим, В.В. Кутовим, І.І. Литвиненко та ін. вивчено автоклавний процес безперервної дії, принциповою особливістю якого є наявність у ньому ковпачкових або сітчастих тарілок. Такий автоклав працює за принципом протитечії, у ньому створюється розвинена окиснювальна поверхня та вільний об'єм між тарілками. Автоклав іншого типу обладнується насадкою, але не заповнюється реакційною сумішшю, а зрошується нею. У таких автоклавах утворюється велика поверхня зіткнення кисню з розчином та великий окиснювальний об'єм. І.П. Сидоров розробив оригінальну конструкцію

насоса, застосування якого дає змогу організувати безперервне подавання сирової суміші в автоклав.

Зміна концентрації нітратної кислоти в автоклавній рідині залежно від тривалості процесу та числа тарілок в автоклаві наведено на рис. 5.16.

Залежність концентрації автоклавної кислоти від співвідношення $N_2O_4 : H_2O$ та тиску (за даними К.Т. Коженової і М.О. Мініовича) наведено на рис. 5.17.

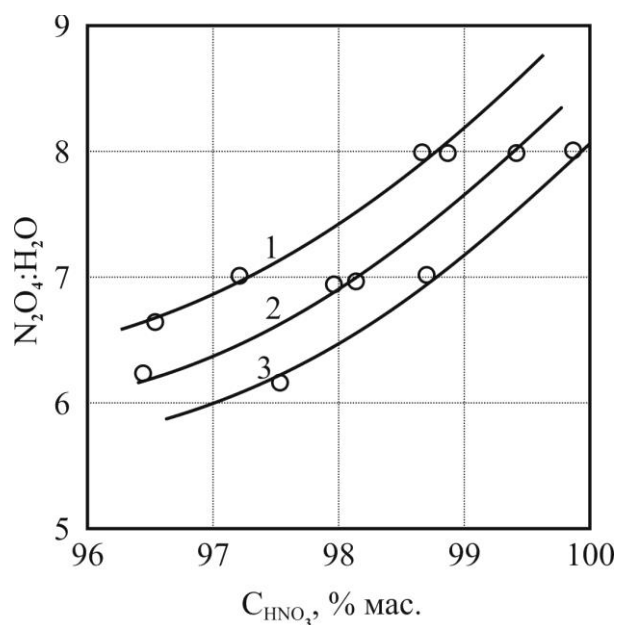
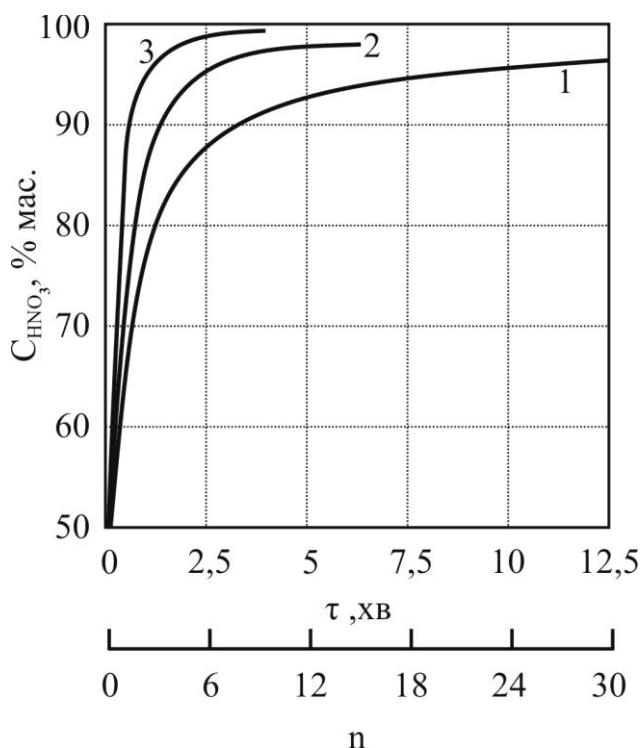


Рис. 5.16 – Залежність концентрації нітратної кислоти від числа тарілок і часу за $P = 5,0$ МПа; $T = 343$ К; $N_2O_4 : H_2O$: 1 – 5,11; 2 – 7,62; 3 – 10,22

Рис. 5.17 – Залежність концентрації автоклавної кислоти від співвідношення $N_2O_4 : H_2O$ за P , МПа: 1 – 3,0; 2 – 4,0; 3 – 5,0

У наш час широко застосовується спосіб виробництва концентрованої нітратної кислоти з азоту оксидів з використанням нітрозних газів, одержаних окисненням аміаку повітрям. За такою технологією (рис. 5.18) аміак окиснюється повітрям у звичайних установках, що виробляють розведену нітратну кислоту під атмосферним тиском.

Аміак та повітря накачують вентилятором 1 у змішувач 2 (повітря попередньо підігрівається в теплообміннику 4). Потім аміачно-повітряна суміш надходить у контактний апарат 3, де відбувається контактне окиснення аміаку. Для виділення залишку реакційної води нітрозні гази після парового котла 5 охолоджуються від 570 до 310 – 315 К у швидкісному холодильнику 6. Тут утворюється 2 – 3 % розчин кислоти, що відводиться з системи.

Після цього слабоокиснені нітрозні гази, у яких масове співвідношення азоту оксидів та води становить 5,1 : 1, надходять у газовий холодильник 7, де виділяється 25 – 35 % розчин HNO_3 , який подається далі в змішувач сирої суміші 24.

Нітрозні гази вентилятором 8 подаються у дві послідовно підключені окиснювальні башти 9, що працюють під тиском до 0,19 МПа. Теплота реакції окиснення NO відводиться циркулюючою через водяний холодильник 10 кислотою, що утворюється у башті 9 внаслідок часткової конденсації пари води. Концентрація кислоти у першій башті 9 досягає 50 – 55 % мас. HNO_3 , у другій – 60 – 62 % мас. HNO_3 . З першої окислювальної башти кислота передається у другу башту, звідки відводиться в змішувач 24. Для окиснення NO на 93 % цілком достатньо $11,5 \text{ м}^3$ об'єму башти на 1 т/добу HNO_3 .

Подальше окиснення NO ведуть 98 % розчином HNO_3 у доокиснювачі 12. Кількість нітратної кислоти подається в доокиснювач з таким розрахунком, щоб концентрація кислоти, що виходить, становила не більше 75 % HNO_3 . Окиснені нітрозні гази охолоджуються потім у розсольному холодильнику 13 до 263 К і надходять в абсорбційну колону 14, де азоту оксиди, попередньо охолоджені розсолем у холодильниках 15 та 16, поглинаються 98 % розчином HNO_3 .

Насичений азоту (IV) оксидом розчин нітратної кислоти відводиться з нижньої частини колони 14 у відбілювальну колону 18. Відхідні гази промиваються в апараті 17 розведеною нітратною кислотою (з газового холодильника 7), яку попередньо продувають киснем повітрям для виведення розчинених азоту оксидів.

У відбілювальній колоні 18, яка оснащена паровою сорочкою, з розчину азоту оксидів в нітратній кислоті відганяється чистий NO_2 . Нітратна кислота після охолодження в холодильнику 19 надходить у збірник 20, звідки частина кислоти відводиться як продукційна, а частина повертається в цикл на доокиснення NO та поглинання NO_2 з нітрозних газів.

Відігнаний з кислоти азоту (IV) оксид охолоджується в дефлегматорі 21 від 320 до 310 К. Утворений при цьому конденсат (нітратна кислота) надходить на зрошення відбілювальної колони 18.

Потім азоту оксиди охолоджуються водою до 293 К у першому холодильнику 22 і розсолем до 265 К у другому холодильнику 22. Виділений у сепараторі 23 N_2O_4 також надходить в апарат 24, де змішується з розведеною нітратною кислотою. Сира суміш безперервно подається насосом 11 в автоклав 25, куди компресором 28 через проміжний балон 26 подається кисень під тиском 4,0 МПа.

Одержана в автоклаві кислота містить близько 25 – 50 % надлишку N_2O_4 . Цей розчин направляється через збірник 27 у відбілювальну колону 18. Всі гази, що виділяються під час зберігання кислоти, а також продувні гази прямують в голову системи й перед вентилятором 8 з'єднуються з азоту оксидами.

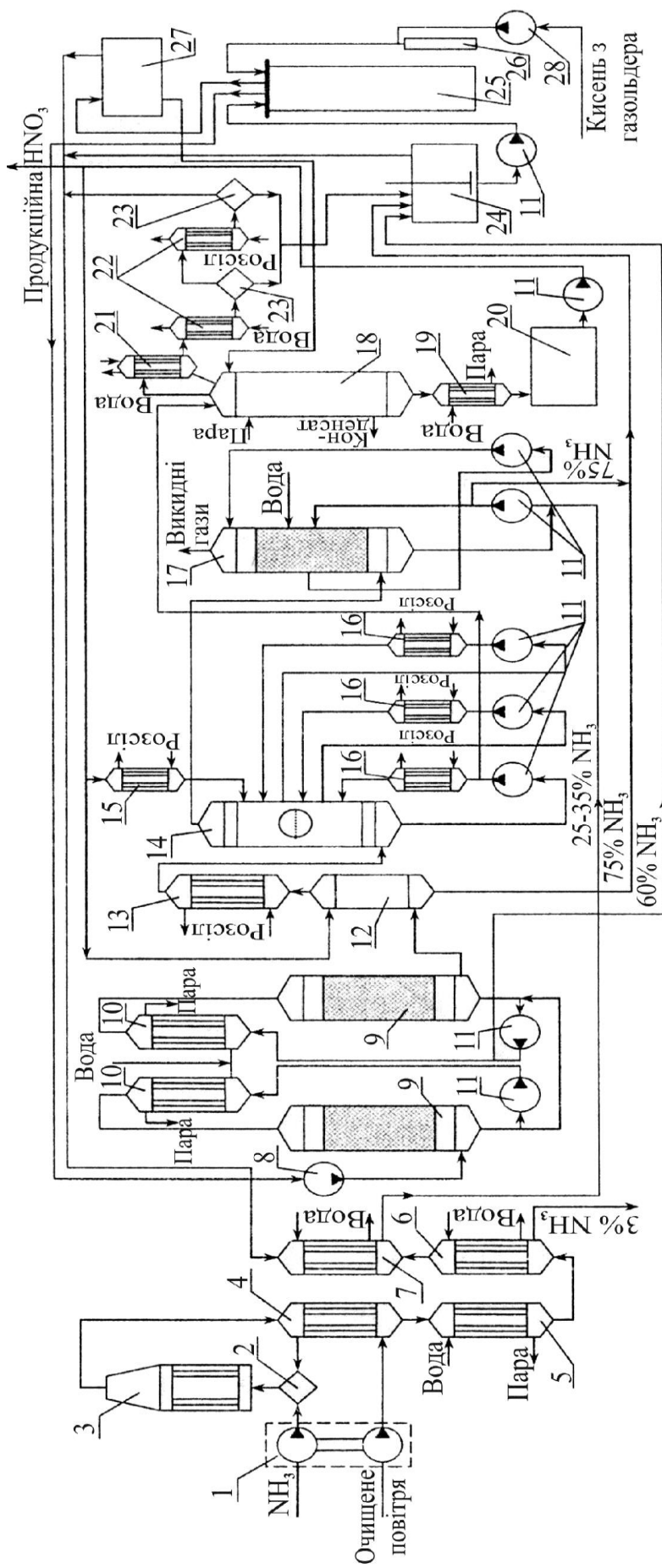


Рис. 5.18 – Технологічна схема виробництва концентрованої нітратної кислоти з нітрозних газів, одержаних окисненням аміаку повітрям під атмосферним тиском

Кислота із до окиснювача 12, що містить 75 % HNO_3 , також переробляється в автоклаві на 98 % розчин HNO_3 . Із всієї кількості кислоти, що одержується в автоклаві, близько 0,5 т на 1 т HNO_3 витрачається на окиснення NO . Якщо сумарні витрати кисню на 1 т товарної продукції становлять 125 – 155 м^3 , то з них 89 м^3 витрачається на окиснення нітрозних газів.

До основного обладнання можна віднести автоклав та відбілювальну колону.

Автоклав (рис. 5.19) складається з товстостінного стакана, виконаного з вуглецевої сталі та розрахованого на тиск 5,0 МПа. Внутрішній діаметр апарата 1,14 м, висота близько 8,5 м, товщина стінки 36 мм; габаритна висота автоклава з головою та підставкою становить 9,86 м. В стальний стакан вставлено два стакани із чистого (99,8 %) алюмінію. Зовнішній стакан товщиною 6 мм служить для захисту сталювого корпусу автоклава від корозії кислотою сумішшю (у випадку порушення щільності центрального стакана). Центральний стакан закріплюється у фланці корпусу й завдяки цьому утримується у висячому положенні; товщина стінки реакційного стакана становить 25 мм, внутрішній діаметр – 1 м, робоча ємність – 6 м^3 .

Через кришку автоклава проходять шість труб різного діаметра, що служать для наповнення автоклава, переливання надлишку суміші в змішувач, відведення газів в процесі продування, з'єднання апарата з манометром, відведення готової кислоти та подання кисню. Кисень вводиться в нижню частину автоклава через пористу керамічну перегородку та одночасно через штуцер на фланці корпусу, у простір між корпусом автоклава та реакційним стаканом (для зрівноважування тиску всередині та ззовні реакційного стакана, щоб уникнути його розривання). Нижня частина корпусу оснащена штуцером з відвідною трубкою для контролю цілісності захисного та реакційного стаканів.

Насадка автоклава, що забезпечує безперервний режим його роботи, являє собою сітчасті тарілки, зібрані та скріплені між собою у вигляді етажерки, що вільно вставляється всередину реакційного стакана. Дев'ять тарілок насадки діаметром 0,83 м, розташованих на відстані 0,62 м одна від однієї, утримуються чотирма алюмінієвими штангами, утворюючи жорстку конструкцію висотою близько 5,5 м. Внизу штанги закріплені в тарілки, вгорі з'єднані кільцем. Крім штанг, через тарілки пропущені дві труби, що служать чохлами (каналами) для технологічних труб – кисневої й кислотної. Насадку повністю залито реагуючою сумішшю; тарілки не мають переливних труб. Тарілка товщиною 8 мм має 900 отворів діаметром 2 мм, розташованих з шагом 30 мм. У верхній частині автоклава через кришку проходять ще дві труби довжиною 1,5 і 0,8 м, що призначені для переливання надлишку рідини в приймальну ємність. Продуктивність такого автоклава в 3 – 5 разів більша, ніж в процесі періодичного режиму.

К.Т. Коженова та М.О. Мініович рекомендували насадку для автоклава з 9 – 10 сітчастих тарілок, між якими розташовані кільця. Тарілки також не мають переливних труб, а насадка автоклава повністю залита рідиною.

Проведені В.Т. Єфімовим, І.І. Литвиненко, В.Н. Алексєєвим і А.Г. Галинським дослідження автоклава зі зрошуваною насадкою, що забезпечує велику поверхню контакту рідини з киснем, показали, що швидкість процесу в такому апараті більша порівняно зі швидкістю в автоклаві з затопленою насадкою. Час перебування кислоти в реакційній зоні автоклава зі зрошуваною насадкою становить 1 – 1,3 хв., а в автоклаві з затопленою насадкою – 6 хв.

Конструкція автоклава зі зрошуваною насадкою безперервної дії проста, витрати кисню на 1 т продукції знижується в ньому майже до теоретично розрахованої кількості та становлять близько 100 м³ замість 140 – 150 м³ в автоклавах інших типів (89 м³ за стехіометричним розрахунком). За однакових умов роботи автоклава (2,5 МПа, 350 К, співвідношення N₂O₄ : Н₂O = 7,5) константа швидкості реакції для автоклава з зрошуваною насадкою $k \cdot 10^2 = 2,5$, для автоклава із затопленою насадкою $k \cdot 10^2 = 0,16$.

Для розділення одержаного розчину на чисту нітратну кислоту та азоту оксиди застосовують відбілювальні колони насадкового типу та тарілчасті.

Тарілчаста відбілювальна колона (рис. 5.20) складається із двох труб діаметром 0,345 м, з'єднаних на фланцях. Нижня труба висотою 2,67 м, що має сім ковпачкових тарілок, поміщена в стальну сорочку діаметром 0,41 м для обігрівання парою та обладнена теплоізоляцією товщиною 40 мм; відстань між тарілками 0,325 м. Кислота, що перетікає через край отворів, потрапляє на ковпак, що перекриває тарілку, а звідти стікає в концентричний отвір, що утворився тарілкою та стінкою колони.

У верхній трубі висотою 2,1 м кислота каскадними поперемінними тарілками перетікає тонким шаром. Ця частина колони працює як дефлегматор та не обігривається парою. Холодний розчин кислоти з розчиненим у ній азоту (IV) оксидом подається у верхню частину колони.

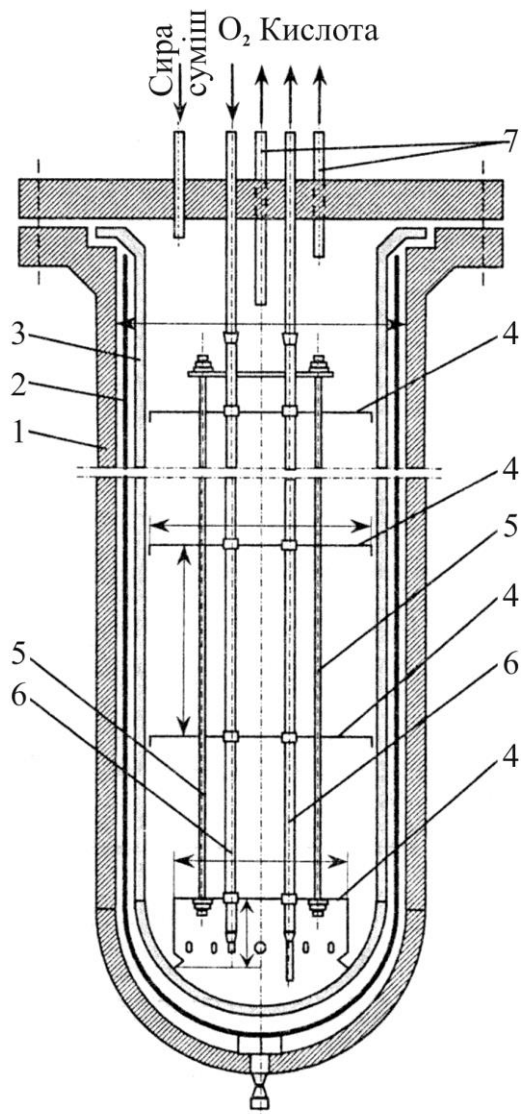
Для виготовлення відбілювальних колон описаного типу застосовуються цілнотягнуті труби з алюмінію високої чистоти або зі спеціальної сталі.

У наш час велике значення має виробництво кислоти з вмістом 80 – 82 % мас. HNO₃, яка витрачається на одержання калію нітрату з калію хлориду.

За даними А.Л. Шнеерсон, М.О. Мініовича та ін., тривалість концентрування, необхідна для підвищення концентрації нітратної кислоти залежно від вмісту азоту оксидів в реакційній суміші за 0,6 МПа, 300 К та використання кисню повітря, наведено в табл. 5.16.

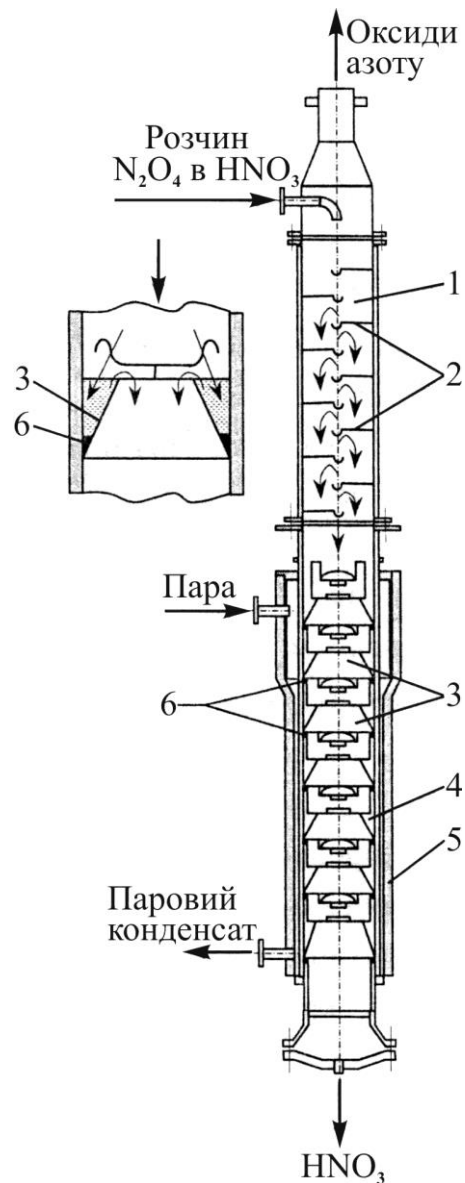
У процесі одержання 80 % розчину HNO₃ кислотоутворення починається за вмісту в ньому менш ніж 11 % N₂O₄. Одержання нітратної кислоти більш високої концентрації викликає необхідність збільшення концентрації азоту оксидів в реакційній суміші.

Залежно від технологічної схеми виробництва концентрованої нітратної кислоти абсорбція азоту оксидів здійснюється нітратною кислотою 98 % концентрації або надазеотропною (від 70 до 80 % мас.). Залежно від тиску температура абсорбції може змінюватися від 263 до 300 К. За техніко-економічними показниками краще проводити процес за підвищених температур, але під більш високим тиском.



1 – корпус; 2 – захисний стакан; 3 – реакційний стакан; 4 – сітчасті тарілки; 5 – розпірні штанги; 6 – напівтарілки; 7 – переливні труби.

Рис. 5.19 – Автоклав з насадкою для одержання концентрованої нітратної кислоти:



1 – теплообмінна частина реакційного стакана; 2 – каскадні тарілки; 3 – ковпачкові тарілки; 4 – нагрівальна частина; 5 – стальна сорочка; 6 – ущільнення.

Рис. 5.20 – Тарільчаста відбілювальна колона

Аналіз технологічних характеристик виробництва нітратної кислоти показує, що найбільш економічно вигідним є прямий синтез концентрованої нітратної кислоти в поєднанні з виробництвом розведеної нітратної кислоти. Комбінована система з абсорбцією азоту оксидів розчинами нітратної кислоти і одержанням нітроолеуму під тиском є найбільш перспективною. Залежно від потреби у кислотах можна у звисних межах змінювати співвідношення кількості продукційної нітратної кислоти – розведеної та концентрованої.

Таблиця 5.16 – Тривалість концентрування (хв.), яка необхідна для підвищення концентрації нітратної кислоти залежно від вмісту азоту оксидів в реакційній суміші за 0,6 МПа, 300 К та використання кисню повітря

Вміст азоту оксидів в реакційній суміші, %	Концентрація HNO ₃ , % мас.		
	75 – 85	80 – 85	85 – 90
35	13	31	93
40	10	24	49
45	8	19	34

Одержання концентрованої нітратної кислоти через проміжну концентрацію, що перевищує азеотропну, дещо відрізняється від прямого синтезу. У цьому синтезі застосовуються нижчі тиски та температури, відносно менший надлишок азоту оксидів в рідині. Як окиснювач використовується повітря, а не технічний кисень. В процесі подальшого концентрування нітратної кислоти виникає необхідність у стадії ректифікації.

Контрольні запитання

1. Нітратна кислота, її властивості, області застосування та сировина для її виробництва.
2. Фізико-хімічні основи процесу одержання нітратної кислоти.
3. Основні фізико-хімічні основи процесу контактного окиснення аміаку, основні умови проведення та каталізатори цього процесу.
3. Окиснення азоту (II) оксиду. Основні реакції та умови проведення процесу.
4. Перероблення азоту оксидів в розведену нітратну кислоту. Фактори, що впливають на швидкість утворення нітратної кислоти з азоту (II) оксиду.
5. Принципова схема виробництва розведеної нітратної кислоти.
6. Технологічна схема одержання розведеної нітратної кислоти під загальним тиском 0,716 МПа та принцип її роботи.
8. Концентрування розведеної нітратної кислоти за допомогою сульфатної кислоти та магнію нітрату.
9. Прямий синтез концентрованої нітратної кислоти.

6 ВИРОБНИЦТВО АЗОТУ ТА КИСНЮ МЕТОДОМ ГЛИБОКОГО ОХОЛОДЖЕННЯ

Для процесів в хімічній, металургійній, нафтопереробній промисловостях потрібна значна кількість чистого азоту та технологічного кисню. Їх одержують методом зрідження повітря і його ректифікації. Водночас в процесі ректифікації повітря можуть бути виділені аргон, криптоноксенонова фракція й неонгелієва суміш.

В 1877 р. майже одночасно французький фізик Л. Кальєте й швейцарський фізик Р. Пікте різними методами вперше одержали краплини рідкого повітря. У великій кількості рідке повітря було одержано в 1883 р. польськими вченими Ольшевським і Вроблевським. Незабаром після цього були одержані в рідкому стані й інші гази.

В 1895 р. К. Лінде побудував першу установку для скраплення повітря, дія якої була основана на використанні ефекту ізентальпійного розширення (дроселювання) і регенерації теплоти в теплообміннику протитечією. В 1902 р. Ж. Клод для зрідження повітря вперше застосував розширювальну машину (детандер).

Застосування газоподібного технологічного кисню (95 – 97 %) у хімічній і металургійній промисловості, технічного кисню (99,5 %) для зварювальних робіт, рідкого кисню в авіації й ракетній техніці, чистого азоту (99,998 %) для синтезу аміаку призвело до широкого розвитку будівництва великих установок для розділення повітря.

Академіком П.Л. Капіцею з колегами виконані в 1937 – 1939 рр. роботи зі створення високоефективного турбодетандера, які дали змогу побудувати потужні установки розділення повітря, які працюють за циклом низького тиску (цикл Капіци).

Розглянемо якісний й кількісний склад повітря. Вміст азоту – 78,09 % об., кисню – 20,95 %, вуглецю (IV) оксиду – 0,03 %, інертних газів – 0,93 %. Крім перерахованих компонентів, повітря може містити незначні кількості водню й водяної пари.

Для виділення з повітря азоту та кисню високої чистоти застосовується метод ректифікації рідкого повітря. Повітря, охолоджуючи, переводять у рідкий стан, а потім для одержання окремих компонентів послідовно випаровують за різних температур. Рідке повітря за атмосферного тиску кипить за температури – 192 °С.

Температура зрідження газу залежить від тиску. Чим менший тиск газу, тим нижча температура його зрідження. Температура, вище якої газ не переходить у рідкий стан ні за якого, навіть дуже високого тиску, називається критичною. Тиск, за якого відбувається зрідження газу за критичної температури, також називається критичним. Кожний газ має свої значення критичної температури та тиску. Деякі фізичні константи повітря наведені в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1 – Основні фізичні константи повітря

Показник	Величина		
	азот	кисень	повітря
Температура кипіння за нормальних умов, К	77,35	90,19	81,15
Критична температура, К	126,1	154,4	132,55
Критичний тиск, МПа	3,46	5,13	3,84

Кріогенною технікою називають техніку одержання або використання температур нижче 120 К.

6.1 Реальні гази. Рівняння стану

Внутрішня енергія й ентальпія ідеального газу не залежать від тиску. Для реального газу підвищення тиску, що викликає зближення молекул, призводить до зменшення потенційної складової внутрішньої енергії. За низьких температур, близьких до критичних, і високих тисків рівняння стану газів Менделєєва – Клайперона дає велику похибку. Для визначення основних параметрів – тиску, об'єму та температури реальних газів необхідно застосувати рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = RT. \quad (6.1)$$

Це рівняння придатне для технологічних розрахунків газофазних процесів, що відбуваються за $T > 1,5 \cdot T_k$ та за $P < 5,0$ МПа. На відміну від рівняння Клайперона, в рівняння (6.1) входить поправка $\frac{a}{V^2}$, що враховує сили взаємного притягання молекул (внутрішній тиск) і стала b , що враховує нестиснутий об'єм власно молекул. Значення сталих a і b у рівнянні Ван-дер-Ваальса наведено в табл. 6.2.

Таблиця 6.2 – Значення сталих a і b у рівнянні Ван-дер-Ваальса

Газ	$a \cdot 10^{-7}$, Па	b , см ³
азот	1,347	38,52
аргон	1,350	32,3
водень	0,425	26,6
повітря	1,330	36,6
гелій	0,032	23,4
кисень	1,360	31,9
метан	2,25	42,8

Емпіричні сталі a та b для різних газів можна розраховувати за відомих критичних параметрів за формулами:

$$a = \frac{9}{8} R \cdot T_{\text{кр}} \cdot V_{\text{кр}} = \frac{27}{8} \cdot R \cdot T_{\text{кр}} \cdot b; \quad (6.2)$$

$$b = \frac{V_{\text{кр}}}{3} = \frac{R \cdot T_{\text{кр}}}{3 \cdot P_{\text{кр}}}. \quad (6.3)$$

Критичний стан речовини характеризується критичним тиском $P_{\text{кр}}$, критичною температурою $T_{\text{кр}}$ та критичним об'ємом $V_{\text{кр}}$. За температури вище критичної газ за будь-якого тиску не може бути перетворений у рідкий стан. Критичні параметри, виражені через сталі Ван-дер-Ваальса, мають такі значення:

$$P_{\text{кр}} = \frac{a}{27 \cdot b^2}; \quad V_{\text{кр}} = 3 \cdot b; \quad T_{\text{кр}} = \frac{8 \cdot a}{27 \cdot R \cdot b}. \quad (6.4)$$

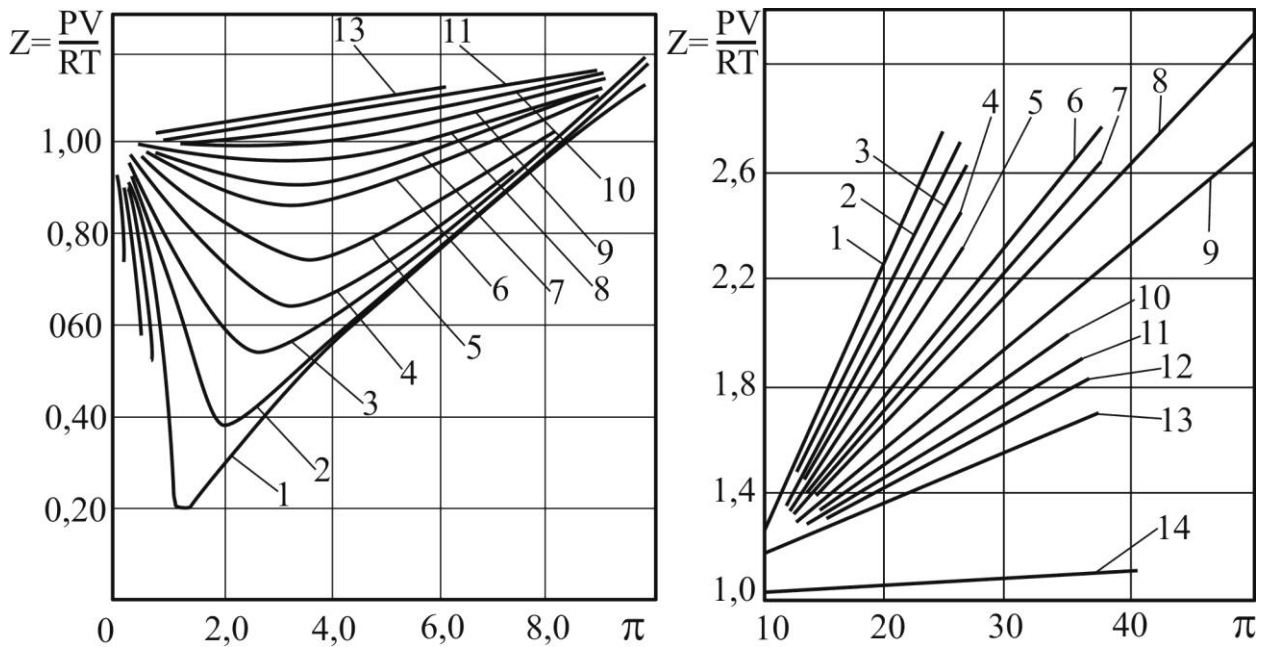
Якщо замість перемінних V , P і T ввести наведені параметри:

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{P}{P_{\text{кр}}} \text{ – наведений тиск;} \\ \tau &= \frac{T}{T_{\text{кр}}} \text{ – наведена температура;} \\ \varphi &= \frac{V}{V_{\text{кр}}} \text{ – наведений об'єм,} \end{aligned}$$

тобто відношення цих параметрів до значень їх у критичній точці, можна одержати наведене рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) \cdot (3\varphi - 1) = 8\tau. \quad (6.5)$$

Залежність коефіцієнта стисливості газів Z від наведеного тиску π показана на рис. 6.1. Коефіцієнт стисливості характеризує ступінь відхилення властивостей реального газу від властивостей ідеального газу, та залежить від тиску і температури. Тому для технологічних розрахунків газофазних систем за рівнянням стану із залученням коефіцієнта стисливості останній визначають експериментально або беруть із довідкової літератури для тих температур і тисків, за яких здійснюється процес, що розраховується.



1 – $\tau = 1,0$; 2 – 1,10; 3 – 1,2; 4 – 1,3; 5 – 1,40; 6 – 1,60; 7 – 1,8; 8 – 2,0; 9 – 2,5; 10 – 3,00; 11 – 3,50; 12 – 4,00; 13 – 5,00; 14 – 20,00.

Рис. 6.1 – Залежність коефіцієнта стискання газів Z від наведених значень тиску π та температури τ

Для розрахунків газозафазних процесів, які відбуваються за температур вище критичної та за тиску менше 50 МПа, більш точним є рівняння Бітті-Бріджмена

$$P \cdot V^2 = R \cdot T \cdot \left[V + B_0 \cdot \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \cdot \left[1 - \frac{c}{V \cdot T^3} \right] - A_0 \cdot \left(1 - \frac{a}{V} \right), \quad (6.6)$$

де P , V – відповідно тиск і об'єм реального газу;
 T – температура, К.

П'ять сталих величин рівняння (A_0 , B_0 , a , b , c) визначають для кожного газу експериментально, і для деяких газів їх наведено в табл. 6.3.

Таблиця 6.3 – Значення констант рівняння Бітті-Бріджмена

Газ	A_0	B_0	a	b	$c \cdot 10^{-4}$
Гелій	0,0216	0,01400	0,05984	0,0	0,0040
Водень	0,1975	0,02096	-0,00506	-0,04359	0,0504
Азот	1,3445	0,05046	0,02617	-0,00691	4,20
Кисень	1,4911	0,04624	0,02562	0,004208	4,80
Повітря	1,3012	0,04611	0,01931	-0,1101	4,34
Метан	2,2769	0,05587	0,01885	-0,01537	12,83

6.2 Одержання низьких температур

Для досягнення низьких температур у промислових умовах застосовують ізоентальпійне розширення газу (дроселювання) і розширення з виконанням зовнішньої роботи (ізоентропійне розширення газу). Ці процеси широко використовують у технології неорганічних речовин в процесах розділення повітря, зберігання рідкого аміаку тощо.

Ізоентальпійне розширення газу (дроселювання) – явище зниження тиску і змінювання температури газу, пари або рідини в процесі проходження їх потоків, без теплообміну з навколишнім середовищем, через звужуючий пристрій, що має місцевий опір потоку (вентиль, кран, діафрагма, сопло тощо). Потік газу, пари або рідини при цьому не виконує зовнішньої роботи, тобто процес відбувається за сталої ентальпії. Це типово незворотний процес, що супроводжується збільшенням ентропії.

Джоуль і Томсон визначили величину зміни температури реальних газів в процесі їх дроселювання.

Кількісною характеристикою процесу ізоентальпійного розширення є диференційний ефект Джоуля – Томсона, який спостерігається за нескінченно малого змінювання тиску і при цьому:

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_i. \quad (6.7)$$

На практиці за диференційний ефект приймають змінювання температури під час зниження тиску на 0,1 МПа. Для повітря в першому наближенні $\alpha = 0,25$ К.

Ефект ізоентальпійного розширення за великої різниці тиску називається інтегральним, що дає змогу обчислити інтегральне змінювання температури внаслідок змінювання тиску:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \alpha_i dP = \int_{P_1}^{P_2} \left\{ \frac{1}{C_p} \cdot \left[T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_p - V \right] \right\} dP, \quad (6.8)$$

де C_p – теплоємність газу.

В процесі дроселювання ідеального газу змінювання температури не відбувається.

Значення α_i збільшується зі зниженням температури і тиску. Точка, у якій ефект Джоуля–Томсона дорівнює нулю, називається точкою інверсії. Існує дві точки інверсії – верхня й нижня.

Стан у точці інверсії визначається рівнянням кривої інверсії:

$$T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_P - V = 0; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_P = \frac{V}{T}. \quad (6.9)$$

Підставивши в це рівняння безрозмірні співвідношення (наведені параметри), одержимо:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right)_\pi = \frac{\varphi}{\tau}. \quad (6.10)$$

Після математичних перетворень рівняння кривої інверсії має вигляд:

$$\tau = 3,75 - \frac{\pi}{12} \pm \sqrt{9 - \pi}. \quad (6.11)$$

За знаку "плюс" перед коренем одержуємо значення τ для газоподібного стану, за знаку "мінус" – для рідкого. Як видно з рівняння (6.11), за $\pi \rightarrow 0$ значення $\tau_{\max} \rightarrow 6,75$.

Отже, для кожного газу існує максимальна температура інверсії, вище якої ефект дроселювання завжди негативний. Для того, щоб охолоджувати газ в процесі дроселювання, температура газу до дросельного вентиля повинна бути нижче верхньої точки інверсії. Для кожного наведеного тиску існують дві точки інверсії: верхня – в області газу і нижня – в області рідини.

За низьких тисків для газів, що відповідають рівнянню Ван-дер-Ваальса, якщо $\tau \rightarrow 0$, а температура перед дроселем більше $6,75 \cdot T_{\text{кр}}$ або менше $0,75 \cdot T_{\text{кр}}$, в процесі дроселювання буде відбуватися їх нагрівання.

Ізотермічний ефект дроселювання в процесі розширення 1 кг газу від тиску P_2 до тиску P_1 визначається за формулою:

$$\Delta i_{\text{др}} = (i_1 - i_2), \quad \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad (6.12)$$

де i_1 – ентальпія газу низького тиску за температури, рівної температури до дроселювання, і тиску, рівного тиску після дроселювання;

i_2 – ентальпія газу після дроселювання.

Ізоентропійне розширення газів. Процес розширення газу з віддачею зовнішньої роботи відбувається адіабатно за сталої ентропії. Якщо змінювати тиск газу в процесі його розширення з виконанням зовнішньої роботи без теплообміну з навколишнім середовищем, то такий процес проходитиме за умов, близьких до зворотних, тобто без зміни ентропії системи. Цей процес називається ізоентропійним розширенням газу і супроводжується зниженням температури.

Кількісною характеристикою змінювання температури в процесі ізоентропійного розширення реального газу є диференційний коефіцієнт ізоентропійного розширення:

$$\alpha_s = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s. \quad (6.13)$$

Під час такого розширення газу відбувається його значне охолодження. Розширення газу здійснюється в поршневих машинах або турбомашинах, які називаються детандерами. Робота детандера, у якому відбувається розширення повітря, дорівнює різниці його ентальпій на вході й виході з детандера:

$$L = i_{\text{вх}} - i_{\text{вих}}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}. \quad (6.14)$$

Якщо $dS = 0$, то кінцева температура T_2 може бути визначена за рівнянням:

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{k-1}{k}}, \quad (6.15)$$

де T_1, T_2 – відповідно температури до й після розширення газу;

P_1, P_2 – початковий і кінцевий тиски;

k – показник адіабати.

Внаслідок підвищення тиску і зниження температури величина α_s зменшується і наближається до значення α_i . Відношення α_i / α_s визначають за рівнянням:

$$\frac{\alpha_i}{\alpha_s} = 1 - \frac{V}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P. \quad (6.15)$$

Значення α_s завжди позитивне ($\alpha_s > 0$).

6.3 Цикли криогенних установок

Всі цикли криогенних установок можуть бути розділені на три основні групи:

1. Рефрижераторні цикли, які використовуються для охолодження й термостатування. Як приклад таких установок можна назвати криогенні рефрижератори для охолодження й підтримування низької температури в дослідних криостатах, високовакуумних камерах і т.д.

2. Зріджувальні цикли застосовуються для одержання рідких азоту, кисню, водню, метану, гелію. Необхідно визначити, що поняття "цикл" застосовується до замкнутих кругових процесів, коли система повертається до початкового стану. В процесі зріджування газів цикл замикається неповністю, оскільки частина робочого тіла відводиться у рідкому стані. Це у певній мірі відноситься і до газороздільних циклів.

3. Цикли газороздільних установок. У процесі розділення газової суміші необхідне охолодження суміші до сухого насиченого стану і подальшої конденсації суміші. Далі одержану рідину направляють на ректифікацію. Продукти розділення одержують у газоподібному, а в деяких установках – у рідкому вигляді.

За принципом роботи (за способом охолодження) газороздільні цикли можна розділити на три основні категорії:

1. Цикли із застосуванням ефекту дроселювання. До цієї категорії відносяться цикли з однократним дроселюванням, із двома тисками повітря, із циркуляцією повітря середнього тиску і варіанти цих циклів з проміжним аміачним або фреоновим охолодженням.

2. Цикли із застосуванням адіабатного розширення й віддачею зовнішньої роботи, тобто цикли з розширенням газу у детандері.

3. Комбіновані цикли із дроселюванням і розширенням газу в детандері.

Розглянемо деякі найпоширеніші цикли зрідження повітря.

Цикл розділення повітря з однократним дроселюванням. На рис. 6.2 наведено схему такого циклу і зображення його в координатах $T - S$. Повітря стискується в компресорі високого тиску, охолоджується в холодильнику компресора (лінія 1 – 2), потім надходить у теплообмінник, де охолоджується зворотними потоками кисню і азоту (лінія 2 – 3). Охоложене повітря дроселюється (лінія 3 – 4) і надходить у колону дворазової ректифікації, кисень і азот потрапляють у теплообмінник, охолоджуючи зустрічний потік повітря. Вихід кисню і азоту з теплообмінника показаний на діаграмі $T - S$ точкою 1'. Цифрами 1 – 4 позначено точки процесу, що характеризують стан повітря й продуктів розділення.

Розглядаючи цикли приймаємо, що повітря є бінарною сумішшю з вмістом 20,9 % кисню і 79,1 % азоту. Приймаємо, що теплоємність повітря, кисню і азоту рівні.

В установках розділення повітря холод витрачається так:

а) на недорекуперацію, тобто на втрати внаслідок різниці температур на теплому кінці теплообмінника поміж вхідним в апарат повітрям і вихідними продуктами його розділення – киснем і азотом;

б) на втрати холоду в навколишнє середовище, яке залежить від якості ізоляції та продуктивності апаратів;

в) на втрати зі зрідженими газами, які виводяться з апаратів.

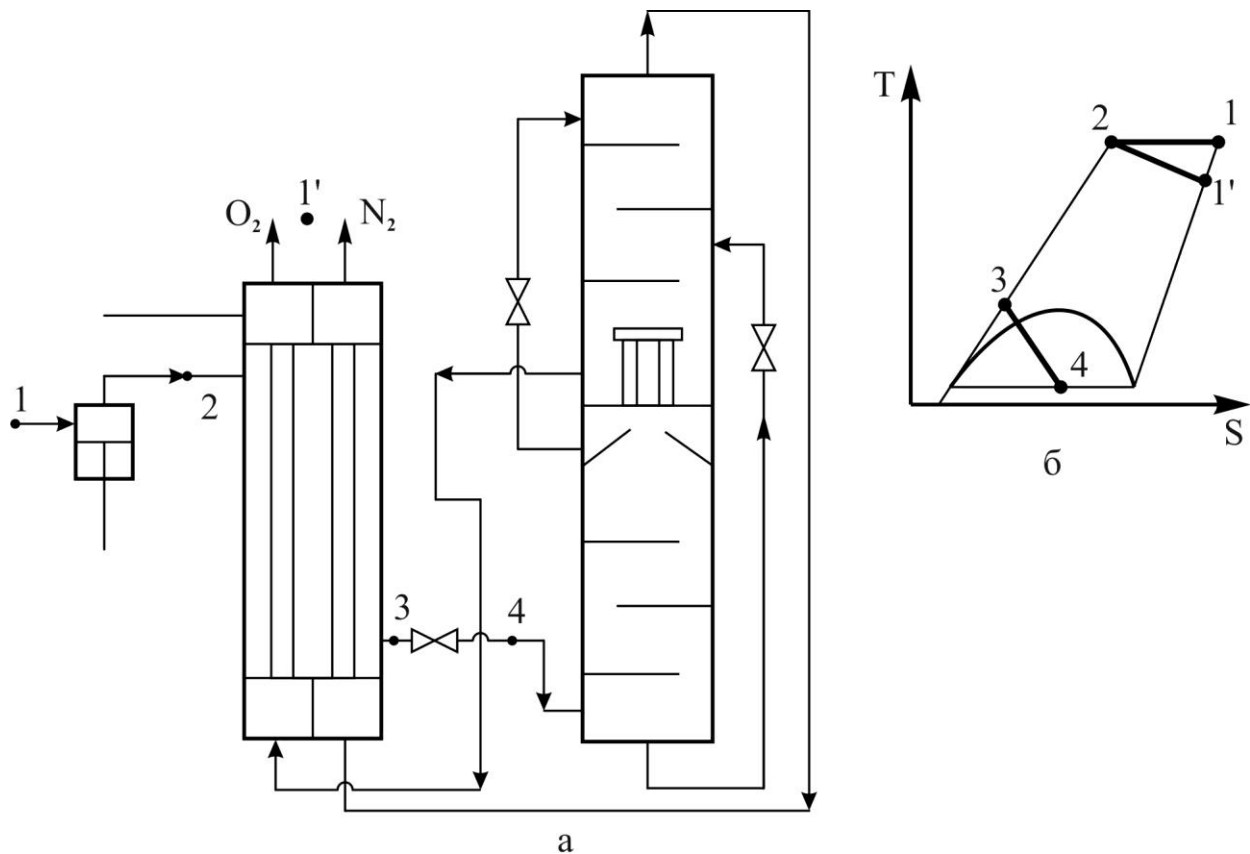


Рис. 6.2 – Цикл розділення повітря з однократним дроселюванням (а) і його зображення на діаграмі Т – S (б)

Економічність циклу характеризує холодильний коефіцієнт, який є мірою ефективності охолодження на одиницю витраченої роботи:

$$E = \frac{q_0}{l}, \quad (6.16)$$

де q_0 – холодопродуктивність циклу; $q_0 = i_1 - i_2$.

Питомі витрати енергії в газороздільних циклах характеризують собою повні витрати енергії l , віднесеної до кількості одержаного продукту розділення. Величину l можна визначити з рівняння:

$$l = l_k \pm l_{\text{дод}}, \quad (6.17)$$

де l_k – витрати енергії на стискання повітря в компресорі;

$l_{\text{дод}}$ – додаткові види енергії, наприклад в процесі використання попереднього охолодження ($+l_{\text{дод}}$), або енергія, що повертається в процесі розширення повітря в детандері ($-l_{\text{дод}}$).

Для одного кілограму ідеального газу:

$$l_k = \frac{R \cdot T \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}}{\eta_{iz}}, \quad (6.18)$$

де η_{iz} – ізотермічний ККД компресора.

Цикл з однократним дроселюванням найбільш простий, але за витратами енергії він найнеекономічніший. За таким циклом працюють апарати розділення повітря невеликої продуктивності.

З попереднім охолодженням повітря за допомогою аміачної або фреонової холодильної установки цикл стає більш економічним. Ще більш економічним є цикл розділення повітря з двома тисками і проміжним аміачним охолодженням до 228 К. За таким циклом працюють установки типу Г-6800 для одержання чистого азоту.

Цикл розділення повітря середнього тиску з розширенням частини повітря в детандері. Принципова схема установки і її зображення на діаграмі Т – S наведено рис. 6.3.

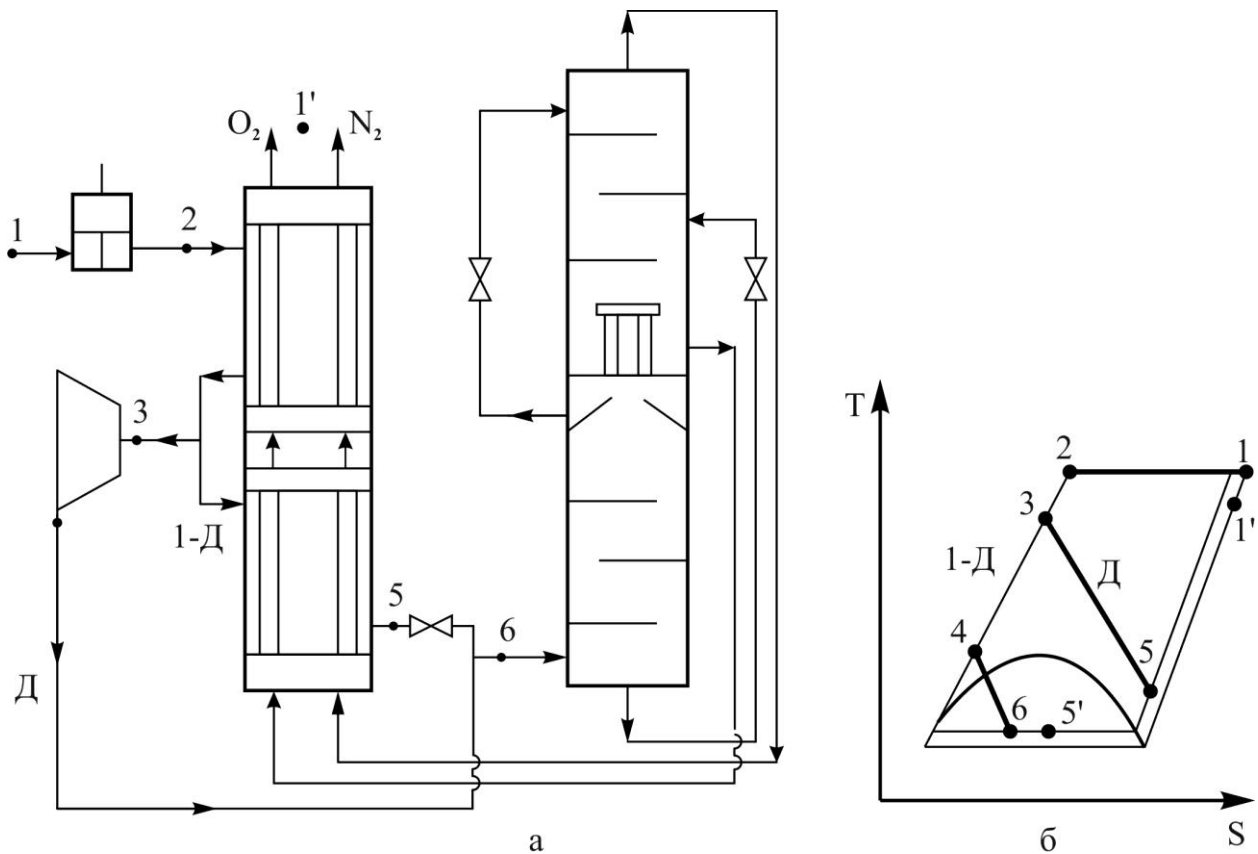


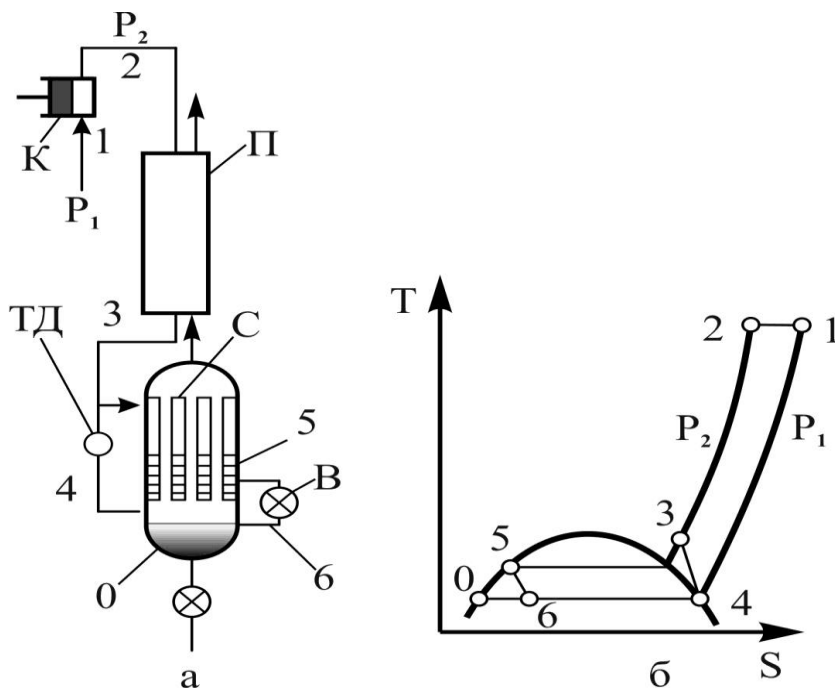
Рис. 6.3 – Цикл розділення повітря середнього тиску з розширенням частини повітря в поршневоу детандері (а) і його зображення на діаграмі Т – S (б).

Цифрами 1 – 6 позначено точки процесу, що характеризують стан повітря і продуктів розділення – кисню та азоту. Повітря стискається в компресорі, охолоджується в холодильнику компресора (лінія 1 – 2), потім надходить у перший за ходом теплообмінник, де охолоджується зустрічним потоком кисню й азоту до температури T_3 (лінія 2 – 3).

Кисень і азот виходять із теплообмінника (точка 1'), а повітря (точка 3) розділяється на два потоки. Один потік надходить у поршневий детандер, де розширюється з віддаванням зовнішньої роботи до тиску нижньої колони 0,6 МПа (лінія 3–5'), а інша частина повітря з урахуванням ККД детандера (лінія 3–5) надходить у другий за ходом теплообмінник, де охолоджується зустрічним потоком кисню й азоту (лінія 3 – 4), після чого дроселюється до тиску 0,6 МПа й надходить разом з повітрям із детандера в нижню колону. Одержані у верхній колоні під тиском 0,13 МПа кисень і азот направляються в теплообмінник, де охолоджують зустрічний потік повітря, і потім виводяться з установки (точка 1').

Різниця температур в точках 1 і 1' визначає величину недорекуперації.

Цикл розділення повітря низького тиску із застосуванням турбодетандера. Академік П.Л. Капіца створив високоефективний активно-реактивний турбодетандер, що дало змогу побудувати повітряроздільні установки, які працюють за циклом одного низького тиску. На основі цього принципу побудовано всі великотоннажні установки для розділення повітря. На рис. 6.4 наведено схему циклу низького тиску і його відображення на діаграмі $T - S$.



К – компресор, П – теплообмінник, ТД – турбодетандер, С – конденсатор, О – збірник

Рис. 6.4 – Цикл розділення повітря низького тиску з розширенням частини повітря в турбодетандері (а) і його зображення на діаграмі $T - S$ (б)

Повітря під тиском P_1 стискується в компресорі К до тиску $P_2 = 0,6 - 0,7$ МПа, потім надходить у теплообмінник-регенератор П, де охолоджується повітрям, що не сконденсувалося (лінія 2 – 3). Після теплообмінника-регенератора повітря розділяється на два потоки. Більша частина повітря (близько 94 %) у кількості $(1 - M)$ кг направляється в турбодетандер ТД, у якому розширюється до тиску 0,15 МПа. Менша частина повітря (M кг) надходить у міжтрубний простір конденсатора С, де охолоджується й конденсується. Рідке повітря з міжтрубного простору через дросельний вентиль В дроселюється з 0,6 до 0,3 МПа й надходить у збірник О. Розширене повітря з турбодетандера направляється в трубки конденсатора С, а звідти – в теплообмінник-регенератор П.

Коефіцієнт зрідження повітря визначають за формулою:

$$\beta = \frac{(i_1 - i_2) + (1 - M) \cdot h_0 \cdot \eta_0 - (q_2 - q_3)}{i_1 - i_0}, \quad (6.19)$$

де h_0 – адіабатний теплоперепад;

η_0 – адіабатний ККД детандера;

Застосування в циклі повітря низького тиску дозволяє встановлювати регенератори, завдяки чому значно зменшується недорекуперація й не потрібне попереднє висушування повітря і очищення його від CO_2 . Якщо використовувати в цьому випадку турбомашини для компресії є можливість одержати повітря без домішок масла.

Холодопродуктивність, яка одержана за рахунок ефекту дроселювання, становить всього 0,8 кДж/кг, теплоперепад у турбодетандері – від 29,5 до 33,5 кДж/кг. Температура перед турбодетандером повинна підтримуватися такою, щоб після детандера повітря не було вологим (точка 4).

6.4 Розділення повітря

Теоретично мінімальна робота для розділення повітря визначається як сума роботи ізотермічного стискання кожного компонента від його парціального тиску до тиску суміші:

$$L_{\min} = m \cdot R \cdot T \cdot \sum P_n \cdot \ln \frac{1}{P_n}, \quad (6.20)$$

де P_n – парціальний тиск n-го компонента у суміші, Па;

R – універсальна газова стала;

T – температура, К.

Мінімальна робота, яка необхідна для розділення повітря за 290 К, буде дорівнювати:

$$L_{\min} = 8,314 \cdot 290 \cdot \left(0,209 \cdot \ln \frac{1}{0,209} + 0,791 \cdot \ln \frac{1}{0,791} \right) = -1230 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}. \quad (6.21)$$

Знак "мінус" означає, що енергія повинна бути підведена зі сторони.

Для зрідження і подальшого розділення повітря (склад якого наведено у табл. 6.4) необхідно його осушити і очистити від пилу, CO₂, C₂H₂ та інших домішок.

Таблиця 6.4 – Середній склад сухого атмосферного повітря на поверхні Землі

Компонент	Частка компонента в повітрі, %		Нормальна температура кипіння, К
	об'ємна	масова	
Азот (N ₂)	78,09	75,52	77,36
Кисень (O ₂)	20,95	23,15	90,19
Аргон (Ar)	0,93	1,28	87,29
Вуглецю (IV) оксид (CO ₂)	0,03	0,05	194,60
Неон (Ne)	0,18 · 10 ⁻²	1,25 · 10 ⁻³	27,11
Гелій (He)	5,24 · 10 ⁻⁴	0,72 · 10 ⁻⁴	4,22
Ацетилен і інші висококиплячі вуглеводні	2,03 · 10 ⁻⁴	1,28 · 10 ⁻⁴	–
Метан (CH ₄)	1,50 · 10 ⁻⁴	0,80 · 10 ⁻⁴	111,70
Криптон (Kr)	1,14 · 10 ⁻⁴	3,30 · 10 ⁻⁴	119,80
Водень (H ₂)	0,50 · 10 ⁻⁴	0,035 · 10 ⁻⁴	20,39
Азоту (I) оксид (N ₂ O)	0,50 · 10 ⁻⁴	0,80 · 10 ⁻⁴	184,60
Ксенон (Xe)	0,80 · 10 ⁻⁴	0,36 · 10 ⁻⁴	165,05
Озон (O ₃)	0,10 · 10 ⁻⁵	0,015 · 10 ⁻⁴	161,25
Радон (Rn)	6 · 10 ⁻¹⁸	4,5 · 10 ⁻¹⁷	211,35

Повітря, яке використовують для зрідження та розділення, має бути висушене, очищене від пилу, вуглекислоти та інших домішок. Вміст пилу в повітрі повинен бути не більше 0,02 г/м³. Забір повітря для повітряроздільних установок виробляється поза територією підприємства, що забезпечує більшу його чистоту. Ретельне очищення від механічних домішок необхідне, тому що вони викликають передчасне зношення компресорів та іншого обладнання.

Для очищення повітря від пилу служать самоочисні фільтри з фільтруючими сітками, що пересуваються, тканинні і суконні фільтри рукавного типу. Більш тонке очищення повітря здійснюється в масляних фільтрах, які являють собою камери, що складаються з ряду касет, заповнених

кільцями Рашига. Періодично касети виймають із камери й промивають гасом, після чого знову занурюють у посудину з мастилом і вставляють у камеру.

Вміст вологи в повітрі залежить від атмосферних умов. Необхідне ретельне сушіння повітря, тому що лід, що утворюється в процесі конденсації і наступного замерзання водяної пари, забиває устаткування. Сушіння повітря здійснюється одним з таких методів.

1. Адсорбція силікагелем. Силікагель ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) одержують зневодненням гідратованого гелю силікатної кислоти; розмір зерен силікагелю 3 – 7 мм. Після осушення силікагелем вміст вологи в повітрі не перебільшує $0,03 \text{ г/м}^3$, що відповідає точці роси – 221 К.

2. Адсорбція активним глиноземом. Активний глинозем (92 % $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, решта SiO_2 , Na_2O , FeO) одержують зневодненням алюмінію гідроксиду. Активний глинозем має велику механічну міцність, більшу ніж силікагель, краще поглинає воду. Після осушення активним глиноземом вологість повітря знижується до $0,005 \text{ г/м}^3$, що відповідає точці роси – 210 К.

Регенерація адсорбентів здійснюється азотом, нагрітим до 440 – 450 К в процесі осушення силікагелем і до 520 – 540 К під час осушення активним глиноземом.

Для адсорбції вологи застосовують також синтетичні цеоліти, які є кристалічними натрію або калію алюмосилікатами; вони характеризуються виключною однорідністю розмірів пор. Цеоліти застосовуються також в процесі очищення повітря від вуглецю (IV) оксиду, аргону.

3. Виморожування. На деяких установках розділення повітря, що працюють за циклом із двома тисками і аміачним охолодженням, осушування повітря здійснюють у теплообмінниках.

Спочатку повітря охолоджується в теплообмінниках відхідним киснем або азотом до 280 К, потім – киплячим аміаком до температури 235 – 230 К. Частіше всього встановлюють два аміачних теплообмінника. Через деякий час (декілька годин) вони по черзі перемикаються: один – на відігрівання, другий – на охолодження повітря.

У великих установках для одержання азоту і технологічного кисню волога виморожується з повітря в регенераторах. За температури до 273 К на холодній поверхні насадки регенератора волога повітря конденсується у вигляді води, за температури до 240 К конденсується переохолоджена вода, за більш низьких температур утворюється лід.

Для видалення осілої вологи в регенератор у зворотному напрямку пропускають теплий сухий азот або кисень.

Газоподібний вуглецю (IV) оксид в процесі глибокого охолодження повітря переходить у твердий стан і осідає в теплообмінниках, на тарілках ректифікаційної колони, випарниках і т.д. Це призводить до порушення технологічного режиму роботи установок розділення. Тому ретельне очищення повітря від вуглецю (IV) оксиду вуглецю має важливе значення для нормальної роботи повітряроздільної установки.

Очищення повітря від вуглецю (IV) оксиду здійснюється в скруберах, які зрошуються розчином натрію гідроксиду, або в регенераторах, де CO_2 виморожується на холодній насадці регенератора під час проходження через нього повітря, а потім відноситься зворотним потоком кисню або азоту в період відігрівання регенератора.

Регенератор має насадку у вигляді дисків зі скрученої спіраллю гофрованої алюмінієвої стрічки товщиною 0,46 мм та висотою 50 мм. Питома поверхня 1 м^3 дискової насадки становить 1200 м^2 . Також в якості насадки використовують кусковий базальт або граніт із розміром кусків 4 – 10 мм.

У регенераторі зверху вниз під тиском 0,60 МПа подається повітря (прямий потік), а через кожні 3 – 9 хвилин – кисень або азот (зворотний потік) під тиском 0,11 – 0,12 МПа.

З метою запобігання забивання (замерзання) регенератора, необхідно забезпечити видалення зворотним потоком газу всіх домішок, що накопичуються на насадці за час проходження через регенератор прямого потоку. Чим більше відношення об'єму зворотного потоку газу до об'єму прямого потоку й менша різниця температур між потоками, тим повніше відбувається самоочищення регенератора.

У теперішній час на деяких установках замість регенераторів установлюються пластинчасто-ребристі теплообмінники, що дає великий економічний ефект.

Такі теплообмінники компактні, їх питома поверхня становить 2000 – 4000 $\text{м}^2/\text{м}^3$, що в багато разів перевищує компактність усіх інших видів теплообмінників.

Застосування пластинчасто-ребристих теплообмінників замість регенераторів значно зменшує габаритні розміри апарату і його масу. Велика тривалість періоду між переключенням потоків у ресиверних теплообмінниках повітряроздільних установок (до 30 хв. замість 3 – 9) призводить до зменшення втрат стиснутого повітря 2,2 – 2,5 рази порівняно з втратами в регенераторах. За своєю конструкцією пластинчасто-ребристі теплообмінники можуть бути прямо струминними, проти струминними і поперечно струминними.

Велике значення для безпечної роботи агрегатів розділення повітря має очищення повітря від ацетилену. Накопичення великої кількості ацетилену може призвести до вибуху.

Внаслідок малого парціального тиску ацетилен не виділяється з повітря в теплообмінниках і регенераторах. Розчинність ацетилену в рідкому повітрі, кисні й азоті дуже мала і тому з насиченням рідини ацетилен швидко виділяється з неї у твердому вигляді.

В теперішній час основним способом захисту повітряроздільних агрегатів від потрапляння в них ацетилену є адсорбція C_2H_2 силікагелем марок КСК і КСМ. Зазвичай ацетилен адсорбується з рідини випарника в під час перебігу її з нижньої частини у верхню або з газу, що направляється до детандера.

У теперішній час для одержання чистого азоту й технологічного кисню застосовуються повітряроздільні установки різного типу. Апарати, що випускаються, мають наступні позначення за типажом: А – газоподібний азот;

К – технічний кисень (99,2 – 99,5 %); КТ – технологічний кисень; Ар – аргон; Аж і Кж – рідкий азот і кисень.

У країнах СНД для одержання чистого азоту застосовують установки низького тиску типів АКТ–16 і АКТ–17.

Характеристики установок для одержання азоту й кисню наведено в таблиці 6.5.

Таблиця 6.5 – Характеристика повітрярозподільних установок для одержання кисню й азоту

Тип установки	Потужність за повітрям, м ³ /год		Продуктивність, м ³ /год						Питома витрата електроенергії, МДж/м ³ O ₂
	високого тиску (20 МПа)	низького тиску (0,6 МПа)	99,998 % N ₂	99,98 % N ₂	92 – 95 % O ₂	99,5 % O ₂	0,1 – 0,2 % (Kr + Xe) у перерахунку на 100 % суміші Ne + He у перерахунку на 100 % суміші		
Г-6800	1200	5400	5200	–	–	–	–	–	–
КТ-3600	1000	19000	–	–	3600	–	–	–	2,0
КА-5	–	32000	1500	–	4850 н.т.	–	–	–	0,48
АКТ-16-2	–	48500	16000	–	8850 н.т. 150 в.т.	–	–	0,4	0,54
КТА-12-3	–	68000	–	3000	13000	300	0,05	0,55	0,429
КТ-12-3	–	68000	–	500	13000	300	0,05	0,55	0,432
АКТ-17-1	–	84500	17000 н.т.* 1000 с.т.	–	16000	150	–	0,7	0,479
КТК-35-3	–	180000	–	10000	24200	11000 н.т. (670 кг рідк. O ₂)	0,14	1,50	0,400

* в.т. – високий тиск; с.т. – середній тиск; н.т. – низький тиск.

У теперішній час на хімічних підприємствах для одержання чистого азоту і технологічного кисню застосовують агрегати, які працюють за циклом низького тиску (цикл Капіци).

На рис. 6.5 наведено принципова технологічна схема установки Акт-16-2.

Ця установка застосовується для одержання чистого азоту (99,998 % N_2), технологічного кисню (95 % O_2), технічного кисню (99,7 % O_2) та неонгелієвої суміші. Продуктивність її складає 48500 м³/год.

Повітря стискується в турбокомпресорі (на схемі не показано) до тиску 0,6 МПа, проходить систему азотно-водяного охолодження 1 і надходить у кисневі 2 і азотні 3 регенератори. Регенератори заповнені базальтовою насадкою з розмірами часток 4 – 8 мм (90 – 95 % об'єму) і 2 – 4 мм (5 – 1 % об'єму). У середині насадки розташовані змійовики алюмінієвих трубок, через які проходить чистий азот, технічний кисень і сухе повітря. В азотних регенераторах через насадку проходить зворотний потік забрудненого азоту, у кисневих регенераторах – технологічний кисень. Регенератори перемикають через 9 – 15 хв. Чистий азот, технічний кисень і сухе повітря, які проходять у трубках, надходять як під час прямого (дугтя повітрям), так і зворотного ходу. У регенераторах повітря охолоджується до 100 К, при цьому з нього виморожується волога і вуглецю (IV) оксид, що осідають на кам'яній насадці і зовнішній поверхні змійовиків регенераторів.

Для запобігання незамерзання регенераторів, тобто щоб зворотний потік приборав з насадки тверді відкладення (лід і CO_2), частину повітря ("петльовий потік") у кількості 4300 м³/год відбирають із середини регенераторів через клапани за тиску 0,6 МПа і температури 180 К, що забезпечує відсутність вологи в повітрі, і направляють в один із перемикаючих газових адсорберів 4. В адсорберах з "петльового повітря" адсорбується CO_2 . На виході з адсорбера "петльовий потік" з'єднується з потоком повітря, який надходить з нижньої колони 19 в турбодетандер 5. Основний потік повітря охолоджується в регенераторах до сухого насиченого стану і надходить в куб нижньої колони, яка має 36 тарілок. У нижній колоні відбувається попереднє розділення повітря на рідке збагачене киснем повітря (39 – 40 % O_2) і рідку азотну флегму. На нижніх трьох промивних тарілках із повітря вилучаються частинки CO_2 , занесені з регенераторів. Частина повітря (9600 м³/год) відбирається після трьох тарілок, проходить відокремлювач пари 20, з'єднується з "петльовим потоком" повітря і надходить в один із турбодетандерів. Другий турбодетандер є резервним і вмикається під час пуску апарата. Повітря в турбодетандері розширюється до тиску 0,04 МПа і охолоджується при цьому до температури 91 К. З турбодетандера повітря надходить на 14 тарілку верхньої ректифікаційної колони 9.

Кубова рідина з нижньої колони проходить через змійовики переохолоджувача кубової рідини 7, адсорбер кубової рідини 8 і після дроселювання відводиться у верхню колону 9.

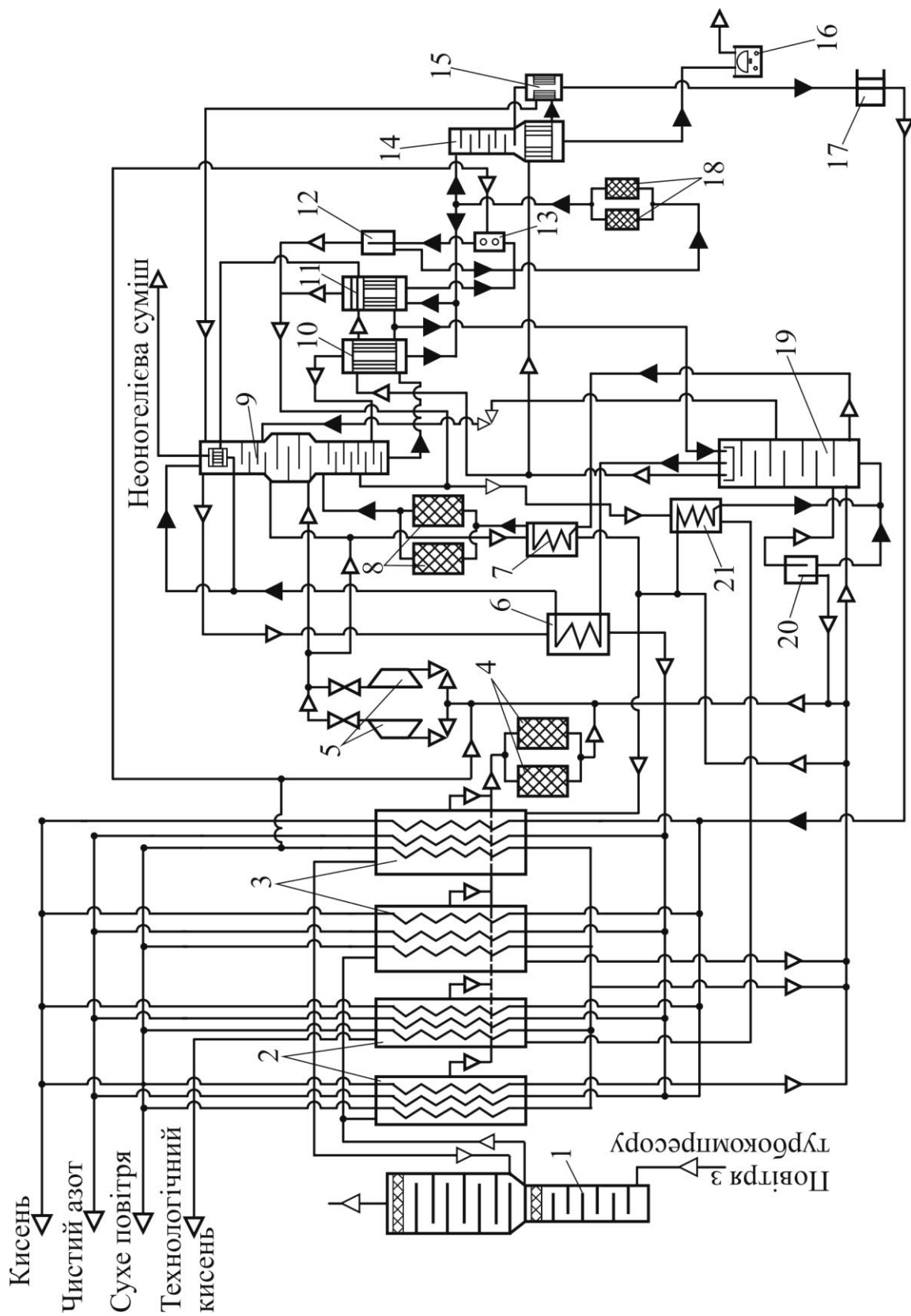


Рис. 6.5 – Схема агрегату розділення повітря АКТ-16-2

Із середньої частини нижньої колони відбирається "забруднена" флегма і подається в середню частину верхньої колони на тарілку відведення викидного азоту. Пара азоту з верхньої частини нижньої колони надходить у міжтрубний простір основного конденсатора 10, в потім – у міжтрубний простір виносного конденсатора 11.

Рідкий азот із конденсаторів стікає в збірник, розташований у верхній частині нижньої колони. Зі збірника чиста азотна флегма проходить через зміювики переохолоджувача 6 і надходить на зрошення у верхню колону. В результаті ректифікації у верхній колоні одержують технологічний кисень, "забруднений" і чистий азот. "Забруднений" азот із середини верхньої колони проходить міжтрубний простір переохолоджувача кубової рідини 7, звідки надходить в один з азотних регенераторів 3, де охолоджує насадку, і, проходячи скруббер азотно-водяного охолодження повітря, викидається в атмосферу.

Чистий азот (99,998 % N_2) відбирається над верхньою тарілкою верхньої колони, нагрівається в переохолоджувачі чистої азотної флегми 6, звідки надходить у зміювики кисневих і азотних регенераторів. Після регенерації чистий азот направляється в цех синтезу аміаку для приготування азотоводневої суміші. Рідкий кисень збирається в нижній частині колони в паралельно включені основні конденсатори (на схемі наведено один). Газоподібний кисень з основних конденсаторів повертається у верхню колону, а рідкий O_2 , який не випарився, надходить у виносний конденсатор.

Випарений у виносному конденсаторі кисень проходить адсорбційне очищення від ацетилену та інших вуглеводнів у циркуляційному контурі з перемикаючими адсорберами рідкого кисню 18, з форсункою газліфту 13 і відділювача пари газліфту 12. Частина рідкого кисню після адсорбера 18 надходить у колону технічного кисню 14. Рідкий O_2 в колоні збагачується до концентрації 99,7 % O_2 , проходить конденсатор-переохолоджувач 15 і далі поступає в насос рідкого кисню 17. Частина рідкого кисню із нижньої частини колони 14 надходить у випарник 16, а звідти – до споживача. Стиснутий кисень нагрівається і випарюється в кисневих зміювиках регенераторів, звідки під тиском 16 МПа надходить до споживача (150 м³/год). Газоподібний 95 % кисень, що виходить з виносного конденсатора, змішується з газоподібний киснем, який іде з верхньої колони, і нагрівається в підігрівачах 21 та, проходячи насадку одного з кисневих регенераторів 2, подається споживачу (8850 м³/год).

Несконденсована в конденсаторах пара азоту, збагачена неоном і гелієм, відбирається з виносного конденсатора в конденсатор неонгелієвої суміші, що розташований у мірнику верхньої колони, звідки надходить на подальше перероблення.

Вартість продуктів розділення повітря залежить від схеми виробництва й продуктивності установки. Основними елементами собівартості продукції є вартість електроенергії (60 – 70 %) і амортизаційні відрахування (18 – 12 %).

Основними регульованими параметрами в блоках розділення повітря є значення температури в середній частині насадок азотних регенераторів, склади

газових потоків і рівні рідин у нижній і верхній ректифікаційних колонах і конденсаторах.

У процесі ректифікації рідкого повітря найбільш низькокипляча неонгелієва суміш накопичується в газоподібному стані під кришкою компресора; аргон накопичується в середній частині верхньої колони. Найбільш висококиплячі гази – криптон та ксенон – конденсуються в рідкому кисні.

Неонгелієву суміш доцільно переробляти тільки з метою одержання неону, оскільки значно дешевший гелій одержують із гелійвмісних природних газів.

Велике промислове значення має одержання з повітря аргону, криптону і ксенону. Аргон застосовують у процесах зварювання, різання, у технології кольорових металів і титану, для заповнення освітлювальних і електронних ламп. Криптон і ксенон мають низьку теплопровідність і тому є найкращими наповнювачами ламп накаливання.

Аргон одержують з аргонної фракції (5 – 12 % Ar, 87 – 92 % O₂, 0,5 – 1,0 % N₂), яку відбирають із відповідної тарілки верхньої колони і подають на подальшу ректифікацію в аргонну колону. В результаті ректифікації одержують сирий аргон із вмістом до 92 % Ar, якій далі надходить на спеціальні установки для очищення від кисню. З цією метою до сирого аргону додають водень, який потім взаємодіє з киснем на платиновому або паладієвому каталізаторі. Далі суміш N₂ і Ar подається на ректифікацію, після якої одержують чистий аргон з домішками до 0,2 % азоту.

Спочатку одночасно одержують криптоновий концентрат (0,1 – 0,2 % (Kr + Xe), 1 – 2 % (N₂ + Ar) та 98 – 99 % O₂) та технічний кисень. Далі цей концентрат направляють на спеціальні установки для збагачення та одержання технічного криптону, якій містить 80 – 95 % (Kr + Xe).

Контрольні запитання

1. Реальні гази. Критичні та наведені параметри стану.
2. Ізоентальпійне розширення газу.
3. Ізоентропійне розширення газів.
4. Цикли кріогенних установок.
5. Цикл розділення повітря з однократним дроселюванням.
6. Цикл розділення повітря середнього тиску з розширенням частини повітря в детандері.
7. Цикл розділення повітря низького тиску із застосуванням турбодетандера. Коефіцієнт зрідження повітря.
8. Чому дорівнює теоретична мінімальна робота для розділення повітря?
9. Попереднє очищення повітря від пилу, вологи, CO₂ та ацетилену.
10. Типи установок для розділення повітря.
11. Розділення повітря на установці АКт-16-2.

7 ПРАКТИЧНІ РОЗРАХУНКИ

7.1 Розрахунки стадії конверсії природного газу

7.1.1 Розрахунок трубчастої печі

Вихідні дані: тиск парогазової суміші на вході в піч 3,73 МПа, на виході 3,24 – 3,33 МПа. Об'ємне співвідношення водяна пара : природний газ = 3,7 : 1. Температура парогазової суміші на вході в піч 525 °С. Вміст CH_4 у сухому газі на виході 9 % об. Гомологи CH_4 розкладаються повністю. Температура на виході із реакційних труб 825 °С. Приймаємо, що співвідношення між вмістом CO_2 і CO в газі після трубчастої печі відповідає стану рівноваги реакції (3.13) за 819 °С. Температура димових газів на виході із печі 1040 °С.

Позначимо (в м^3): V – об'єм сухого газу на виході; a – вміст CO_2 в газі на виході; b – вміст CO в газі на виході; v – вміст H_2 в газі на виході; g – кількість водяної пари, яка прореагувала з вуглеводнями; x – кількість природного газу, який згорає в міжтрубному просторі печі.

Розрахунки ведемо на 100 м^3 природного газу, який поступає на конверсію (на 100 м^3 реакційного природного газу (РПГ)). Для гідрування органічних сполук сірки в H_2S до 1 м^3 РПГ додаємо 0,1 м^3 азотоводневої суміші (табл. 7.1).

Таблиця 7.1 – Кількість і склад газів на вході в трубчасту піч

Компонент	Початковий природний газ, м^3 (% об.)	Азотоводнева суміш		Змішаний газ	
		м^3	% об.	м^3	% об.
CO_2	0,08	–	–	0,08	0,07
CH_4	93,70	0,100	1,0	93,80	85,27
C_2H_6	3,20	–	–	3,20	2,90
C_3H_8	1,14	–	–	1,14	1,04
C_4H_{10}	0,32	–	–	0,32	0,29
C_5H_{12}	0,09	–	–	0,09	0,08
C_6H_{14}	0,02	–	–	0,02	0,02
H_2	–	7,416	74,16	7,416	6,74
Ar	–	0,03	0,3	0,03	0,03
N_2	1,45	2,454	24,54	3,904	3,56
Усього:	100	10,0	100	110,0	100,0

Розрахунок матеріального балансу. Визначити загальний об'єм та об'єм кожного компонента і, як наслідок, склад конвертованого газу на виході з трубчастої печі; розрахувати співвідношення водяної пари до сухого газу після трубчастої печі та ступінь перетворення вуглеводнів.

Складаємо балансові рівняння по кожному хімічному елементу, який є в початковій парогазовій суміші, припускаючи, що об'єм елемента дорівнює об'єму компонента суміші, куди входить даний елемент, і складаємо рівняння K_p через об'єми газів на виході. Одержуємо систему п'яти лінійних рівнянь з п'ятьма невідомими. Розв'язуючи цю систему відносно невідомих виконуємо поставлену ціль.

Сума вуглецю в перерахунку на C_1 у вуглеводнях змішаного газу становить:

$$93,8 + 2 \cdot 3,2 + 3 \cdot 1,14 + 4 \cdot 0,32 + 5 \cdot 0,09 + 6 \cdot 0,02 = 105,47.$$

Баланс по вуглецю:

$$0,08 + 93,8 + 2 \cdot 3,2 + 3 \cdot 1,14 + 4 \cdot 0,32 + 5 \cdot 0,09 + 6 \cdot 0,02 = a + b + 0,09 \cdot V;$$

$$105,55 = a + b + 0,09 \cdot V. \quad (7.1)$$

Баланс по водню:

$$7,416 + 2 \cdot 93,8 + 3 \cdot 3,2 + 4 \cdot 1,14 + 5 \cdot 0,32 + 6 \cdot 0,09 + 7 \cdot 0,02 + 370 = \\ = v + 2 \cdot 0,09 \cdot V + (370 - \Gamma);$$

$$\Gamma = v + 0,18 \cdot V - 211,456. \quad (7.2)$$

Баланс по кисню:

$$0,08 + 0,5 \cdot 370 = a + 0,5 \cdot b + 0,5 \cdot (370 - \Gamma);$$

$$0,08 = a + 0,5 \cdot b - 0,5 \cdot \Gamma. \quad (7.3)$$

Об'єм сухого газу на виході із трубчастої печі становить:

$$V = a + b + v + 0,09 \cdot V + 0,03 + 3,904;$$

$$a + b + v - 0,91 \cdot V = -3,934. \quad (7.4)$$

Рівновага реакції (3.13) за 819 °С набуває вигляду:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^* \cdot P_{\text{H}_2}^*}{P_{\text{CO}}^* \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^*} = \frac{[\text{CO}_2]^* \cdot P \cdot [\text{H}_2]^* \cdot P}{[\text{CO}]^* \cdot P \cdot [\text{H}_2\text{O}]^* \cdot P} = \frac{a \cdot v}{b \cdot (370 - \Gamma)} = 0,95, \quad (7.5)$$

де 0,95 – значення K_p за 819 °С.

Визначимо v , для чого з рівняння (7.1) віднімемо рівняння (7.4):

$$v = V - 109,484. \quad (7.6)$$

Підставив значення у рівняння (7.2), одержимо:

$$\Gamma = 1,18 \cdot V - 320,94. \quad (7.7)$$

Віднімемо рівняння (7.3) з рівняння (7.1):

$$105,47 = 0,5 \cdot b + 0,09 \cdot V + 0,5 \cdot \Gamma.$$

Підставив сюди значення Γ , одержимо:

$$b = 531,88 - 1,36 \cdot V. \quad (7.8)$$

Після підстановки у рівняння (7.4) значення v і b , одержимо:

$$a = 1,27 \cdot V - 426,33. \quad (7.9)$$

Підставив у рівняння константи рівноваги реакції конверсії вуглецю оксиду (7.5) значення a , b , v та Γ , одержимо:

$$K_p = \frac{(1,27 \cdot V - 426,33) \cdot (V - 109,484)}{(531,88 - 1,36 \cdot V) \cdot (370 - 1,18 \cdot V + 320,94)} = 0,95, \quad (7.10)$$

звідки $V = 364,06 \text{ м}^3$.

Підставимо значення V у рівняння (7.6) – (7.9) і визначимо об'єми всіх компонентів конвертованого газу на виході із трубчастої печі, м^3 :

$$a = 36,026; b = 36,76; v = 254,576; \Gamma = 108,65.$$

Правильність розв'язання цих рівнянь перевіримо підстановкою значень a , b , v та Γ у рівняння (7.5). Одержимо $K_p = 0,954$, що достатньо добре співпадає з табличними значеннями константи рівноваги реакції (3.13) за 819 °С ($K_p = 0,95$).

Зведемо одержані дані в таблицю 7.2.

Таблиця 7.2 – Об'єм і склад газу після трубчастої печі

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	м ³	% об.	м ³	% об.
CO ₂	36,026	5,76	36,026	9,89
CO	36,760	5,88	36,760	10,10
H ₂	254,576	40,70	254,576	69,93
CH ₄	32,764	5,24	32,764	9,00
N ₂	3,904	0,62	3,904	1,07
Ar	0,030	0,01	0,030	0,01
H ₂ O	261,350	41,79	–	–
Всього	625,41	100,00	364,06	100,00

Співвідношення пара : газ (n) на виході із трубчастої печі (табл. 7.2) дорівнює:

$$n = \frac{261,35}{364,06} = 0,7179.$$

Ступінь конверсії CH₄ (по C, у вуглеводнях змішаного газу) становить:

$$X_{c_1} = \frac{(105,47 - 32,764)}{105,47} \cdot 100 = 68,9 \%,$$

де 32,764 – кількість залишкового CH₄ у конвертованому газі після трубчастої печі.

Розрахунок теплового балансу. Визначити теплові потоки та витрати тепла на реакції в трубчастій печі; кількість топкового природного газу (ТПГ), який треба подати в міжтрубний простір трубчастої печі x; кількість та склад димових газів; а також кількість повітря, яке подається на згорання ТПГ.

Рівняння теплового балансу трубчастої печі:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6, \quad (7.11)$$

де Q₁ – фізичне тепло парогазової суміші на вході в піч, кДж;

Q₂ – фізичне тепло суміші ТПГ і повітря, яке подається на його згорання, та тепло, яке виділяється в процесі згорання x м³ ТПГ, кДж;

Q₃ – витрати тепла на реакції, кДж;

Q₄ – фізичне тепло конвертованої парогазової суміші на виході із печі, кДж;

Q_5 – фізичне тепло димових газів на виході із печі, кДж;

Q_6 – втрати тепла у навколишнє середовище, кДж.

Прихід тепла:

$$Q_1 = V_{\text{с.г.}} \cdot \bar{C}_{\text{P,V}}^{t_{\text{вх}}} \cdot t_{\text{вх}} + V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \bar{C}_{\text{P,V,H}_2\text{O}}^{t_{\text{вх}}} \cdot t_{\text{вх}}, \quad (7.12)$$

де $V_{\text{с.г.}}$ – об'єм змішаного сухого газу на вході в трубчасту піч, $V_{\text{с.г.}} = 110 \text{ м}^3$;

$\bar{C}_{\text{P,V}}^{t_{\text{вх}}}$ – середня об'ємна теплоємність змішаного сухого газу на вході в трубчасту піч в інтервалі температур $0 - t_{\text{вх}}$ за постійного тиску (далі середня за $t_{\text{вх}}$ об'ємна теплоємність), кДж/($\text{м}^3 \cdot \text{град}$);

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм водяної пари, яка надходить в трубчасту піч, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 370 \text{ м}^3$;

$\bar{C}_{\text{P,V,H}_2\text{O}}^{t_{\text{вх}}}$ – середня за $t_{\text{вх}}$ об'ємна теплоємність водяної пари, $\bar{C}_{\text{P,V,H}_2\text{O}}^{t_{\text{вх}}} = 1,596$ кДж/($\text{м}^3 \cdot \text{град}$);

$t_{\text{вх}}$ – температура входу парогазової суміші в трубчасту піч, $t_{\text{вх}} = 525 \text{ }^\circ\text{C}$.

Теплоємність будь-якої газової суміші розраховується за рівнянням:

$$\bar{C}_{\text{P,V}}^t = \sum_{i=1}^n \bar{C}_{\text{P,V,i}}^t \cdot m_i, \quad (7.13)$$

де $\bar{C}_{\text{P,V,i}}^t$ – середня об'ємна теплоємність i -го компонента газової суміші за даної температури t , кДж/($\text{м}^3 \cdot \text{град}$);

m_i – об'ємна (мольна) доля i -го компонента в газовій (парогазовій) суміші, д.о.

Для складу змішаного сухого газу на вході в трубчасту піч (табл. 1.7) $\bar{C}_{\text{P,V}}^{525} = 2,1717$ кДж/($\text{м}^3 \cdot \text{град}$). Відповідно до рівняння (7.12) маємо, кДж:

$$Q_1 = 110 \cdot 2,1717 \cdot 525 + 370 \cdot 1,5960 \cdot 525 = 435439.$$

$$Q_2 = Q_2' + Q_2'' + Q_2''' \quad (7.14)$$

де Q_2' – тепло, яке виділяється під час згорання $x \text{ м}^3$ ТПГ, кДж;

Q_2'' – фізичне тепло $x \text{ м}^3$ ТПГ, яке вноситься в міжтрубний простір трубчастої печі, кДж;

Q_2''' – фізичне тепло повітря, яке подається на згорання $x \text{ м}^3$ ТПГ, кДж.

Для спрощення розрахунків температуру ТПГ та повітря, які подаються в пальники трубчастої печі, приймаємо $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Тому $Q_2 = Q_2'$:

$$Q_2 = Q_2' = \left(\sum_{i=1}^n Q_{\text{H,i}} \cdot m_i \right) \cdot x, \quad (7.15)$$

де $Q_{н,i}$ – нижча теплотворна здатність i -го компонента природного газу, кДж/м³;

m_i – об'ємна (мольна) доля i -го компонента природного газу, д.о.

Для визначення нижчої теплотворності здатності природного газу приймаємо наступні значення нижчої теплотворності вуглеводнів, кДж/м³ [19]:

$$\text{CH}_4 = 35840; \text{C}_2\text{H}_6 = 63760; \text{C}_3\text{H}_8 = 91020; \text{C}_4\text{H}_{10} = 118650; \text{C}_5\text{H}_{12} = 146080.$$

Використовуючи дані табл. 7.1 та приплюсувавши C_6H_{14} до C_5H_{12} , розрахуємо нижчу теплотворність природного газу:

$$0,937 \cdot 35840 + 0,032 \cdot 63760 + 0,0114 \cdot 91020 + 0,0032 \cdot 118650 + \\ + 0,0011 \cdot 146080 = 37200 \text{ кДж/м}^3.$$

Усього поступає тепла, х:

$$Q_{\text{пр}} = Q_1 + Q_2 = 435439 + 37200 \cdot x \text{ кДж.} \quad (7.16)$$

Витрати тепла.

Тепловий ефект реакцій згідно з законом Гесса визначається із різниці:

$$Q_3 = \sum Q_{\text{к}} - \sum Q_{\text{п}},$$

де $\sum Q_{\text{к}}$, $\sum Q_{\text{п}}$ – алгебраїчна сума теплоти утворення сполук відповідно в кінцевій і початковій парогазових сумішах, кДж.

Приймаємо такі значення теплоти утворення сполук за 0 °С, кДж/м³ [19]:

$$\text{CO}_2 = 17547; \text{CO} = 4932; \text{H}_2\text{O} = 10789; \text{CH}_4 = 3295; \text{C}_2\text{H}_6 = 3697; \\ \text{C}_3\text{H}_8 = 4517; \text{C}_4\text{H}_{10} = 5489; \text{C}_5\text{H}_{12} = 6364.$$

Тоді втрати тепла з урахуванням даних таблиць 7.1 – 7.2 становлять:

$$Q_3 = (36,026 \cdot 17547 + 36,76 \cdot 4932 + 32,764 \cdot 3295 + 261,35 \cdot 10789) - \\ - (0,08 \cdot 17547 + 93,8 \cdot 3295 + 3,2 \cdot 3697 + 1,14 \cdot 4517 + 0,32 \cdot 5489 + 0,11 \cdot 6364 + \\ + 370 \cdot 10789) = -580730 \text{ кДж.}$$

Аналогічно рівнянням (7.12), (7.13):

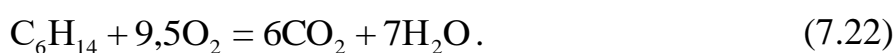
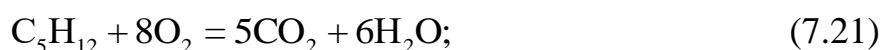
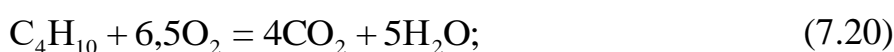
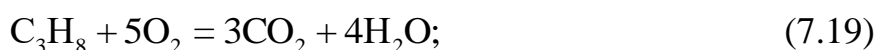
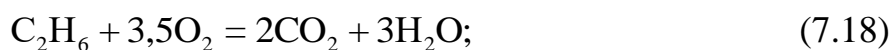
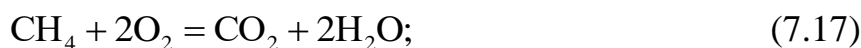
$$Q_4 = 625,41 \cdot 1,5814 \cdot 825 = 815944 \text{ кДж,}$$

де 625,41 – об'єм вологого газу на виході із трубчастої печі (табл. 7.2), м³;

1,5814 – середня об'ємна теплоємність вологого газу на виході із печі за 825 °С, кДж/(м³ · град).

Для розрахунку визначимо кількість і склад димових газів в процесі згорання 1 м³ природного газу до СО₂ і Н₂О.

Реакції повного горіння (окиснення) компонентів природного газу описуються такими сумарними рівняннями:



Теоретичні витрати О₂ на згорання вуглеводнів 1 м³ природного газу з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів реакцій (7.17) – (7.22) складуть, м³/м³ ТПГ:

$$0,937 \cdot 2 + 0,032 \cdot 3,5 + 0,0114 \cdot 5 + 0,0032 \cdot 6,5 + 0,0009 \cdot 8 + 0,0002 \cdot 9,5 = 2,073.$$

Витрати повітря на згорання за коефіцієнту надміру повітря α , що дорівнює 1,25, становлять:

$$\frac{2,073 \cdot 1,25}{0,21} = 12,34 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ ТПГ},$$

у тому числі:

$$\text{N}_2 = 12,34 \cdot 0,78 = 9,625 \text{ м}^3/\text{м}^3; \text{O}_2 = 12,34 \cdot 0,21 = 2,592 \text{ м}^3/\text{м}^3;$$

$$\text{Ar} = 12,34 \cdot 0,01 = 0,123 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Розрахунок кількості і складу димових газів, які утворилися в процесі згорання 1 м³ природного газу (з урахуванням складу останнього, див. табл. 7.1) за $\alpha = 1,25$, наведений у таблиці 7.3.

Таблиця 7.3 – Розрахунок об'єму і складу димових газів в процесі згорання 1 м³ природного газу (1 м³ ТПГ)

Компонент	Кількість, м ³		% об.
	Розрахунок	Всього	
CO ₂	(0,937 · 2 + 0,032 · 2 + 0,0114 · 3 + 0,0032 · 4 + 0,0009 · 5 + 0,0002 · 6) + 0,0008	1,055	7,90
O ₂	2,592 – 2,073	0,519	3,88
N ₂	9,625 + 0,0145	9,640	72,07
Ar	0,123	0,123	0,91
H ₂ O	0,937 · 2 + 0,032 · 3 + 0,0114 · 4 + 0,0032 · 5 + 0,0009 · 6 + 0,0002 · 7	2,038	15,24
Всього		13,374	100,00

В процесі згорання x м³ природного газу утворюється $13,37 \cdot x$ м³ димових газів. Середня в інтервалі 0 – 1040 °С об'ємна теплоємність димових газів складу, наведеного в табл. 7.3, дорівнює 1,5180 кДж/(м³ · град). Звідси

$$Q_5 = 13,374 \cdot x \cdot 1,5180 \cdot 1040 = 21114 \cdot x \text{ кДж.}$$

Втрати тепла в навколишнє середовище Q_6 за практичними даними приймаємо рівними 83740 кДж на 100 м³ РПГ.

Загальні витрати тепла, кДж:

$$\begin{aligned} Q_{\text{витр}} &= Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 = 580730 + 815944 + 21114 \cdot x + 83740 = \\ &= 1480414 + 21114 \cdot x. \end{aligned} \quad (7.23)$$

Із рівняння теплового балансу печі (7.12) з урахуванням рівнянь (7.16) і (7.23) маємо:

$$435439 + 37200 \cdot x = 1480414 + 21114 \cdot x,$$

звідки $x = 65,0$ м³.

Із зведеного теплового балансу трубчастої печі (таблиця 7.4) видно, що теплота згорання природного газу складає близько 85 % від загального приходу тепла. Значна кількість тепла виноситься з димовими газами (близько 48 % від загальних витрат), але воно використовується в теплообмінних апаратах, які розташовані за межами радіантної секції трубчастої печі. У них димові гази охолоджуються від 1040 до 160 °С.

Таблиця 7.4 – Зведений тепловий баланс трубчастої печі

Прихід тепла	Кількість		Витрати тепла	Кількість	
	кДж	%		кДж	%
З сумішшю природного газу і водяної пари за 525 °С	435439	15,3	Теплота реакцій за 0 °С	580730	20,4
			З парогазовою сумішшю на виході із печі за 825 °С	815944	28,6
Теплота згорання природного газу	2418000	84,7	З димовими газами на виході із печі за 1040 °С	1372410	48,1
			Втрати тепла у навколишнє середовище	83740	2,9
Всього	2853439	100,0	Всього	2852824	100,0

7.1.2 Розрахунок конвертора метану другого ступеня

Розрахунки проводимо на 100 м³ сухого газу після трубчастої печі, що відповідає такому об'єму природного газу:

$$\frac{100}{3,6406} = 27,47 \text{ м}^3,$$

де 3,6406 – збільшення об'єму сухого газу, порівняно з РПГ в результаті конверсії вуглеводнів в трубчастій печі.

В трубопровід подачі повітря в конвертор другого ступеня з метою безпеки безперервно додають водяну пару в кількості 15 м³ пари на 100 м³ реакційного природного газу. Тоді на 100 м³ сухого газу після трубчастої печі треба додати водяної пари:

$$\frac{27,47}{100} \cdot 15 = 4,12 \text{ м}^3.$$

З урахуванням цієї пари співвідношення пара : газ перед конвертором СН₄ другого ступеня складе:

$$\frac{71,79 + 4,12}{100} = 0,7591,$$

де 71,79 – об'єм водяної пари на 100 м³ сухого конвертованого газу на виході із трубчастої печі, м³.

На вході в конвертор температура парогазової суміші становить 815 °С (з урахуванням її охолодження в трубопроводі); температура повітря 480 °С, така ж температура і водяної пари, яка додається в конвертор.

На виході із конвертора: тиск 3,14 – 3,24 МПа; $\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = 3,14$; вміст CH_4 в сухому газі 0,3 %; температура 1000 °С.

Приймаємо, що співвідношення між вмістом CO_2 і CO в конвертованому газі відповідає стану рівноваги реакції (3.13) за 985 °С.

Позначимо (в м³): γ – кількість водяної пари, яка реагує з метаном, за винятком водяної пари, яка утворилася в процесі згорання водню; y – витрати повітря. Позначення V , a , b , v – ті ж, що і під час розрахунку трубчастої печі.

Розрахунок матеріального балансу. Складаємо балансові рівняння за елементами для парогазової суміші на вході і виході із конвертора, враховуючи дані табл. 7.2.

Баланс по вуглецю:

$$9,89 + 10,1 + 9,00 = a + b + 0,003 \cdot V;$$

$$28,99 = a + b + 0,003 \cdot V. \quad (7.24)$$

Баланс по водню:

$$69,93 + 9,00 \cdot 2 + 75,91 = v + 0,003 \cdot V \cdot 2 + (75,91 - \gamma);$$

$$87,93 = v + 0,006 \cdot V - \gamma. \quad (7.25)$$

Баланс по кисню:

$$9,89 + 0,5 \cdot 10,1 + 0,5 \cdot 75,91 + 0,21 \cdot y = a + 0,5 \cdot b + 0,5 \cdot (75,91 - \gamma);$$

$$14,94 = a + 0,5 \cdot b - 0,5 \cdot \gamma - 0,21 \cdot y. \quad (7.26)$$

Загальний об'єм сухого газу на виході із конвертора:

$$V = a + b + v + 0,003 \cdot V + 1,07 + 0,01 + 0,78 \cdot y + 0,01 \cdot y. \quad (7.27)$$

Співвідношення водню до азоту в процесі синтезу аміаку повинно бути 3:1, але в промислових умовах це співвідношення підтримують на рівні 3,14, тобто:

$$\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = \frac{b + v}{1,07 + 0,78 \cdot y} = 3,14. \quad (7.28)$$

Значення константи рівноваги реакції (3.13) за 985 °С:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^* \cdot P_{\text{H}_2}^*}{P_{\text{CO}}^* \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^*} = \frac{[\text{CO}_2]^* \cdot P \cdot [\text{H}_2]^* \cdot P}{[\text{CO}]^* \cdot P \cdot [\text{H}_2\text{O}]^* \cdot P} = \frac{a \cdot v}{b \cdot (75,91 - \gamma)} = 0,58. \quad (7.29)$$

Віднявши рівняння (7.27) від рівняння (7.24), одержимо:

$$V = 30,7 + v + 0,79 \cdot y. \quad (7.30)$$

Визначимо величину б із рівняння (7.28):

$$b = 3,3598 - v + 2,4492 \cdot y. \quad (7.31)$$

Підставивши у рівняння (7.24) значення б із рівняння (7.31) і V – із рівняння (7.30), одержимо:

$$a = 25,54 + 0,997 \cdot v - 2,45157 \cdot y. \quad (7.32)$$

Підставимо в рівняння (7.25) значення V із рівняння (7.30):

$$\gamma = 1,006 \cdot v + 0,00474 \cdot y - 87,7496. \quad (7.33)$$

Після підстановки знайдених значень а, б, γ у рівняння (7.26) одержимо:

$$y = 39,014 - 0,0041685 \cdot v. \quad (7.34)$$

Підставляючи значення а, б, γ та у в рівняння (7.29), визначимо: $v = 80,219 \text{ м}^3$.

Далі підставимо в у рівняння (7.31) – (7.34) і визначимо решту невідомих:

$$a = 10,689 \text{ м}^3; \quad b = 17,878 \text{ м}^3; \quad \gamma = -6,866 \text{ м}^3; \quad y = 38,681 \text{ м}^3. \quad (7.35)$$

Від'ємне значення величини γ вказує на те, що кількість водяної пари, яка утворилася в процесі згорання H_2 з киснем повітря, перевищує витрати пари на реакцію з метаном.

Підстановка значень а, б, v і γ у рівняння (7.29) дає величину константи рівноваги $K_p = \frac{10,689 \cdot 80,219}{17,878 \cdot (75,91 + 6,866)} = 0,579$, (табличне значення K_p за 985 °С дорівнює 0,58), що підтверджує правильність розв'язку всіх рівнянь.

Об'єм і склад газу після конвертора CH_4 другого ступеня наведені в таблиці 7.5.

Співвідношення пара : газ на виході із конвертора CH_4 другого ступеня становить:

$$\frac{82,776}{140,85} = 0,588.$$

Таблиця 7.5 – Об'єм і склад газу після конвертора CH_4 другого ступеня

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	м ³	% об.	м ³	% об.
CO ₂	10,689	4,77	10,689	7,59
CO	17,878	7,98	17,878	12,69
H ₂	80,219	35,91	80,219	56,96
CH ₄	0,423	0,19	0,423	0,30
N ₂	31,241	13,96	31,241	22,18
Ar	0,400	0,18	0,400	0,29
H ₂ O	82,776	37,01	–	–
Всього	223,626	100,00	140,85	100,00

Ступінь конверсії CH_4 (по C, в вуглеводнях змішаного газу на вході в трубчасту піч):

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{(105,47 - 0,423 \cdot 3,6406)}{105,47} \cdot 100 = 98,54 \text{ \%}.$$

Розрахунок теплового балансу. Необхідно визначити теплові потоки та сумарний тепловий ефект реакцій, які протікають в конверторі метану другого ступеня.

Рівняння теплового балансу конвертора CH_4 другого ступеня:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5, \quad (7.36)$$

де Q_1 – фізичне тепло парогазової суміші на вході, кДж;

Q_2 – тепловий ефект реакцій за 0 °С, кДж;

Q_3 – фізичне тепло повітря на вході, кДж;

Q_4 – фізичне тепло парогазової суміші на виході, кДж;

Q_5 – втрати тепла у навколишнє середовище, кДж.

Прихід тепла розраховуємо аналогічно рівнянням (7.12) та (7.13):

$$Q_1 = 100 \cdot 1,5135 \cdot 815 + 71,79 \cdot 1,6467 \cdot 815 + 4,12 \cdot 1,5847 \cdot 480 = 222831 \text{ кДж},$$

де 100 – об'єм сухого газу, який поступає в конвертор після трубчастої печі, м³;
 1,5135 – середня в інтервалі температур 0 – 815 °С об'ємна теплоємність сухого газу, кДж/(м³ град);

71,79 – кількість водяної пари в парогазовій суміші, яка подається із трубчастої печі, м³;

1,6467 та 1,5847 – середні об'ємні теплоємності водяної пари в інтервалах температур 0 – 815 °С та 0 – 480 °С відповідно, кДж/(м³ град);

4,12 – кількість водяної пари, яка додатково надходить у конвертор, м³.

Тепловий ефект реакцій визначимо згідно з законом Гесса:

$$Q_2 = \sum Q_k - \sum Q_{\text{п}}; \quad (7.37)$$

$$Q_2 = 10,689 \cdot 17547 + 17,878 \cdot 4932 + 0,423 \cdot 3295 + 82,776 \cdot 10789 - \\ - 9,89 \cdot 17547 - 10,1 \cdot 4932 - 9 \cdot 3295 - 75,91 \cdot 10789 = 98197 \text{ кДж}.$$

$$Q_3 = 38,681 \cdot 1,3398 \cdot 480 = 24876 \text{ кДж},$$

де 38,681 – об'єм повітря, яке надходить в конвертор (у), м³;

1,3398 – середня в інтервалі температур 0 – 480 °С об'ємна теплоємність повітря, кДж/(м³ град);

480 – температура підігрітого повітря, °С.

Усього приходить тепла:

$$222831 + 98197 + 24876 = 345904 \text{ кДж}.$$

Витрати тепла:

$$Q_4 = 223,626 \cdot 1,5135 \cdot 1000 = 343266 \text{ кДж},$$

де 223,626 – об'єм парогазової суміші на виході, м³;

1,535 – середня в інтервалі температур 0 – 1000 °С об'ємна теплоємність парогазової суміші, кДж/(м³ град);

1000 – температура парогазової суміші на виході із конвертора, °С.

Втрати тепла в навколишнє середовище Q_5 приймаємо рівними 2638 кДж на 100 м³ сухого газу, який поступає в конвертор метану другого ступеня.

Загальні витрати тепла складають:

$$343266 + 2638 = 345904 \text{ кДж}.$$

Зводимо тепловий баланс конвертора метану другого ступеня в таблицю 7.6.

Таблиця 7.6 – Тепловий баланс конвертора CH_4 другого ступеня

Прихід тепла	Кількість		Витрати тепла	Кількість	
	кДж	%		кДж	%
З парогазовою сумішшю після трубчастої печі за 815°C	222831	64,4	З парогазовою сумішшю на виході за 1000 °C	343266	99,2
З повітрям за 480 °C	24876	7,2	Втрати у навколишнє середовище	2638	0,8
Теплота реакцій за 0 °C	98197	28,4			
Всього	345904	100,0	Всього	345904	100,0

7.1.3 Розрахунок конвертора вуглецю (II) оксиду першого ступеня

Вихідні данні. Температура парогазової суміші на виході 437 °C; ступінь досягнення рівноваги 0,9; співвідношення пара : газ на вході 0,588; тиск газу на виході 2,75 МПа. Розрахунки проводимо на 100 м³ сухого газу, який поступає в конвертор CO першого ступеня.

Розрахунок матеріального балансу. Визначити об'єм та склад парогазової суміші після конвертора CO першого ступеня для заданого ступеня досягнення рівноваги. Позначимо через x кількість CO, який прореагував до досягнення рівноваги реакції (3.13), м³.

Константу рівноваги реакції (3.13) за температури 437 °C, яка дорівнює 8,2, можна записати:

$$K_p = \frac{(7,59 + x) \cdot (56,96 + x)}{(12,69 - x) \cdot (58,8 - x)} = 8,2,$$

звідки $x = 9,81 \text{ м}^3$. Фактично прореагувало CO:

$$9,81 \cdot 0,9 = 8,83 \text{ м}^3.$$

Об'єм і склад газу після конвертора CO першого ступеня наведено в табл. 7.7.

Таблиця 7.7 – Об'єм і склад газу після конвертора CO першого ступеня

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	м ³	% об.	м ³	% об.
CO ₂	16,42	10,34	16,42	15,09
CO	3,86	2,43	3,86	3,55
H ₂	65,79	41,43	65,79	60,45
CH ₄	0,30	0,19	0,30	0,27
N ₂	22,18	13,97	22,18	20,38
Ar	0,28	0,17	0,28	0,26
H ₂ O	49,97	31,47	–	–
Всього	158,80	100,0	108,83	100,0

Співвідношення пара : газ після конвертора CO першого ступеня складає:

$$\frac{49,97}{108,83} = 0,459.$$

Розрахунок теплового балансу. За заданою температурою парогазової суміші на виході із конвертора визначити необхідну температуру входу газової суміші у конвертор CO першого ступеня.

Рівняння теплового балансу конвертора CO першого ступеня:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4, \quad (7.38)$$

де Q_1 – тепло парогазової суміші на вході, кДж;

Q_2 – теплота реакції, кДж;

Q_3 – тепло парогазової суміші на виході, кДж;

Q_4 – втрати тепла у навколишнє середовище, кДж.

Позначимо температуру парогазової суміші на вході через $t_{\text{вх}}$. Тоді, враховуючи дані табл. 7.7, можна записати:

$$Q_1 = (100 \cdot 1,3574 + 58,8 \cdot 1,5608) \cdot t_{\text{вх}} = 227,5 \cdot t_{\text{вх}}, \quad \text{кДж},$$

де 1,3574 – передбачувана середня об'ємна теплоємність газу за $t_{\text{вх}}$, кДж/(м³ · град);

58,8 – об'єм водяної пари, яка подається в конвертор, м³;

1,5608 – передбачувана середня об'ємна теплоємність водяної пари за $t_{\text{вх}}$, кДж/(м³ град).

$$Q_2 = \frac{8,83 \cdot 41000}{22,4} = 16162 \text{ кДж},$$

де 41000 – тепловий ефект реакції (3.13), кДж/кмоль.

$$Q_3 = (108,83 \cdot 1,4076 + 49,97 \cdot 1,5776) \cdot 437 = 101393 \text{ кДж},$$

де 108,83 – об'єм сухого газу після конвертора CO першого ступеня, м³;

1,4076 – середня об'ємна теплоємність сухого газу в інтервалі температур 0 – 437 °С, кДж/(м³ град);

49,97 – об'єм водяної пари, м³;

1,5776 – середня об'ємна теплоємність водяної пари в інтервалі температур 0 – 437 °С, кДж/(м³ град);

437 – температура парогазової суміші на виході із конвертора, °С.

Q_4 приймаємо рівним 500 кДж на 100 м³ сухого газу, який надходить в конвертор CO першого ступеня. Рівняння теплового балансу:

$$227,5 \cdot t_{\text{вх}} + 16162 = 101393 + 500,$$

звідки $t_{\text{вх}} = 377$ °С.

7.1.4 Розрахунок конвертора CO другого ступеня

Вихідні дані. Температура парогазової суміші на виході 244 °С; ступінь досягнення рівноваги 0,93; співвідношення пара : газ на вході в конвертор 0,459; тиск газу на виході 2,55 МПа.

Розрахунки проводять на 100 м³ сухого газу, який надходить у конвертор CO першого ступеня, тобто на 108,83 м³ сухого газу, що подається в конвертор CO другого ступеня.

Розрахунок матеріального балансу. Задача розрахунку аналогічна задачі розрахунку конвертора CO першого ступеня. Позначимо через x кількість CO, який прореагував до досягнення рівноваги, м³. Константу рівноваги реакції (3.13), яка за 244 °С має значення 96,2, можна записати:

$$K_p = \frac{(16,42 + x) \cdot (65,79 + x)}{(3,86 - x) \cdot (49,97 - x)} = 96,2,$$

звідки $x = 3,55$ м³. Фактично прореагувало CO :

$$3,55 \cdot 0,93 = 3,3 \text{ м}^3.$$

Кількість і склад газу після конвертора CO першого ступеня наведено в таблиці 7.8.

Таблиця 7.8 – Об'єм і склад газу після конвертора CO другого ступеня

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	м ³	% об.	м ³	% об.
CO ₂	19,72	12,42	19,72	17,58
CO	0,56	0,35	0,56	0,50
H ₂	69,09	43,51	69,09	61,61
CH ₄	0,30	0,19	0,30	0,27
N ₂	22,18	13,96	22,18	19,78
Ar	0,28	0,18	0,28	0,26
H ₂ O	46,67	29,39	-	-
Всього	158,80	100,00	112,13	100,00

Співвідношення пара : газ після конвертора CO другого ступеня складає:

$$\frac{46,67}{112,13} = 0,416.$$

Розрахунок теплового балансу. Задача розрахунку аналогічна (тільки для конвертора другого ступеня) задачі теплового балансу конвертора CO першого ступеня.

Рівняння теплового балансу конвертора CO другого ступеня:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4, \quad (7.39)$$

де позначення $Q_1 - Q_4$ ті, що і для конвертора CO першого ступеня. Враховуючи дані табл. 7.7, можна записати, кДж:

$$Q_1 = (108,83 \cdot 1,3787 + 49,97 \cdot 1,5280) \cdot t_{\text{вх}} = 226,4 \cdot t_{\text{вх}},$$

де 108,83 – об'єм газу, який подається в конвертор, м³;

1,3787 – передбачувана середня об'ємна теплоємність сухого газу за $t_{\text{вх}}$, кДж/(м³ град);

49,97 – об'єм водяної пари, яка подається в конвертор, м³;

1,5280 – передбачувана середня об'ємна теплоємність водяної пари за $t_{\text{вх}}$, кДж/(м³ град);

$t_{\text{вх}}$ – температура парогазової суміші на вході в конвертор, °С.

$$Q_2 = \frac{3,3 \cdot 41000}{22,4} = 6040 \text{ кДж},$$

де 41000 – тепловий ефект реакції (3.13), кДж/кмоль.

$$Q_2 = (112,13 \cdot 1,3796 + 46,67 \cdot 1,5324) \cdot 244 = 55196 \text{ кДж},$$

де 112,13 – об'єм сухого газу після конвертора CO другого ступеня, м³;

1,3796 – середня об'ємна теплоємність сухого газу в інтервалі температур 0–244 °С, кДж/(м³ град);

46,67 – об'єм водяної пари після конвертора CO другого ступеня, м³;

1,5324 – середня об'ємна теплоємність водяної пари в інтервалі температур 0–244 °С, кДж/(м³ град);

244 – температура на виході із конвертора CO, °С.

Q₄ приймаємо рівним 420 кДж. Тоді рівняння теплового балансу можна записати так:

$$226,4 \cdot t_{\text{вх}} + 6040 = 55196 + 420,$$

звідки $t_{\text{вх}} = 219$ °С.

7.1.5 Зведений газовий баланс на 1 т аміаку

У табл. 7.9 наведено зведений газовий баланс за стадіями конверсії CH₄ і CO на 100 м³ природного газу і на 1 т NH₃. Розглянемо методику складання табл. 7.9 на прикладі балансу за H₂ і за сумою сухого конвертованого газу (Σ_{сух}).

Графи табл. 7.9 щодо кількості та складу сухого конвертованого газу після трубчастої печі заповнюється на підставі розрахунку матеріального балансу трубчастої печі (див. табл. 7.2). Об'єм H₂ після конверсії метану другого ступеня визначається за формулою:

$$V_{\text{H}_2, \text{CH}_4}^{\text{вих}} = \frac{80,219 \cdot 364,06}{100} = 292,045 \text{ м}^3,$$

де 80,219 – об'єм водню на виході з конвертора CH₄ другого ступеня на 100 м³ сухого газу, який поступає в цей конвертор (див. табл. 7.6), м³;

364,06 – об'єм сухого газу на виході із трубчастої печі, який утворився із 100 м³ РПГ, м³.

Загальний об'єм сухого газу після конвертора CH₄ другого ступеня визначається за формулою:

$$\Sigma_{\text{CH}_4}^{\text{вих}} = \frac{140,85 \cdot 364,06}{100} = 512,778 \text{ м}^3,$$

де 140,85 – загальний об'єм сухого конвертованого газу на виході з конвертора CH_4 другого ступеня на 100 м^3 сухого газу, який в нього надходить (на 100 м^3 сухого газу, який виходить із трубчастої печі) (див. табл. 7.6), м^3 .

Об'єм H_2 на виході із конвертора CO першого ступеня, який утворюється із 100 м^3 РПГ дорівнює:

$$V_{\text{H}_2, \text{CO}'}^{\text{вих}} = \frac{65,79 \cdot 512,778}{100} = 337,357 \text{ м}^3,$$

де 65,79 – об'єм H_2 на виході із конвертора CO першого ступеня (див. табл. 7.7) за умови, що в цей конвертор надходить 100 м^3 сухого газу після конвертора CH_4 другого ступеня, м^3 ;

512,778 – об'єм сухого газу, який утворюється з 100 м^3 РПГ, м^3 , після конвертора CH_4 другого ступеня.

Об'єм сухого газу після конвертора CO першого ступеня, який утворився із 100 м^3 РПГ, складе:

$$\Sigma_{\text{CO}'}^{\text{вих}} = \frac{108,83 \cdot 512,778}{100} = 558,076 \text{ м}^3,$$

де 108,83 – об'єм сухого газу на виході з конвертора CO першого ступеня, який утворився із 100 м^3 сухого газу на вході в цей конвертор (із 100 м^3 сухого газу після конвертора CH_4 другого ступеня), м^3 .

Розмірковуючи аналогічно викладеному вище, розраховують значення всіх інших рядків та граф таблиці 7.9.

Теоретичні витрати H_2 на 1 т NH_3 складають $1976,5 \text{ м}^3$. Враховуючи, що в подальших стадіях підготовки азотоводневої суміші і в процесі синтезу аміаку за прийнятою технологічною схемою виробництва втрачається біля 13 % H_2 , його витрати на 1 т NH_3 становлять:

$$1976,5 \cdot 1,13 = 2233,4 \approx 2240 \text{ м}^3.$$

Із табл. 7.9 видно, що із 100 м^3 природного газу, який поступає на технологічний процес, після конверсії CO другого ступеня утворюється $354,278 \text{ м}^3 \text{ H}_2$. Звідки витрати природного газу на технологічний процес для отримання 1 т NH_3 складуть:

$$\frac{2240 \cdot 100}{354,278} = 632,3 \text{ м}^3.$$

Таблиця 7.9 – Зведений газовий баланс (за сухим газом) в процесі двоступеневій конверсії природного газу під тиском 3,92 МПа

Компонент	Природний газ		Змішаний газ на вході в трубчасту піч		Газ після трубчастої печі		Газ після конверсії CH ₄ другого ступеня		Газ після конверсії CO першого ступеня		Газ після конверсії CO другого ступеня	
	РПГ (реакційний)	ТПГ (топковий)										
	м ³	м ³	м ³	% об.	м ³	% об.	м ³	% об.	м ³	% об.	м ³	% об.
CO ₂	0,08	0,05	0,08	0,07	36,026	9,89	38,914	7,59	84,198	15,09	101,120	17,58
CO	–	–	-	–	36,76	10,10	65,087	12,69	19,793	3,55	2,872	0,50
H ₂	–	–	7,42	6,74	254,57	69,93	292,045	56,96	337,35	60,45	354,278	61,61
CH ₄	93,70	60,91	93,80	85,27	6,00	9,00	1,540	0,30	7,00	0,27	1,538	0,27
N ₂	1,45	0,94	3,90	3,56	32,764	1,07	113,736	22,18	1,538	20,38	113,734	19,78
Ar	–	–	0,03	0,03	3,904	0,01	1,456	0,28	113,734	0,26	1,436	0,26
C ₂ H ₆	3,20	2,08	3,20	2,90	0,030	–	–	–	1,436	–	–	–
C ₃ H ₈	1,14	0,74	1,14	1,04	–	–	–	–	–	–	–	–
C ₄ H ₁₀	0,32	0,21	0,32	0,29	–	–	–	–	–	–	–	–
C ₅ H ₁₂	0,09	0,06	0,09	0,08	–	–	–	–	–	–	–	–
C ₆ H ₁₄	0,02	0,01	0,02	0,02	–	–	–	–	–	–	–	–
Всього	100,00	65,00	110,00	100,0	364,060	100,00	512,778	100,00	558,056	100,00	574,978	100,0
На 1 т NH ₃	632,30	411,00	695,50	–	2301,90	–	3242,30	–	3528,60	–	3635,60	

На обігрівання трубчастої печі в розрахунку на 1 т NH_3 необхідно спалювати природного газу:

$$\frac{65,0 \cdot 632,3}{100} = 411,0 \text{ м}^3.$$

Сумарні витрати природного газу на 1 т NH_3 :

$$632,3 + 411,0 = 1043,3 \text{ м}^3.$$

7.1.6 Технологічні розрахунки основних апаратів

Продуктивність одного агрегату приймаємо рівною 1500 т NH_3 на добу. З урахуванням даних табл. 7.9 витрати природного газу на технологічний процес складуть:

$$632,3 \cdot 1500 = 948450 \text{ м}^3/\text{добу};$$

$$\frac{948450}{24} = 39500 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Апарати сіркоочищення. На першому ступені сіркоочищення за 370 – 400 °С на алюмонікельмолібденовому каталізаторі проводять гідрування органічних сполук сірки до H_2S . Для цього до РПГ дозують азотоводневу суміш в кількості 10 % від об'єму РПГ (див. табл. 7.1). Тоді витрати змішаного газу на вході з апарат гідрування складуть:

$$1,1 \cdot 39500 = 43450 \text{ м}^3/\text{год}.$$

За об'ємної швидкості процесу гідрування 1600 год^{-1} об'єм каталізатора $V_{\text{кат}}$ дорівнює:

$$V_{\text{кат}} = \frac{V}{W} = \frac{43450}{1600} = 27,2 \text{ м}^3.$$

Об'єм каталізатора, який завантажується у промисловий апарат, прийmemo збільшеним на 10 %. Тоді практичний об'єм каталізатора:

$$V_{\text{кат}}^{\text{пр}} = 1,1 \cdot V_{\text{кат}} = 1,1 \cdot 27,2 = 29,9 \approx 30 \text{ м}^3.$$

Співвідношення розмірів висоти шару каталізатора $H_{\text{к}}$ до внутрішнього діаметра апарата $D_{\text{в}}$ прийmemo 3 : 1. Тоді з виразу

$$V_{\text{кат}} = \left(\pi \cdot \frac{D_{\text{в}}^2}{4}\right) \cdot H_{\text{кат}} \text{ м}^3. \quad (7.40)$$

орієнтовний внутрішній діаметр апарата визначиться:

$$D_{\text{в}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V_{\text{кат}}^{\text{п}}}{3 \cdot \pi}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 30}{3 \cdot 3,14}} = 2,34 \text{ м}^3. \quad (7.41)$$

Визначений за рівнянням (7.41) $D_{\text{в}}$ треба заокруглити до ближнього більшого стандартного внутрішнього діаметра циліндричного зварного апарата [20]. В процесі вибору розміру $D_{\text{в}}$ враховують також ряд інших обставин: гідравлічний опір шару каталізатора, міцність останнього та ін. За практичними даними приймаємо $D_{\text{в}} = 3,2$ м двополичного апарата. Тоді загальна висота шару каталізатора становить:

$$H_{\text{кат}} = \frac{4 \cdot V_{\text{кат}}^{\text{п}}}{\pi \cdot D_{\text{в}}^2} = \frac{30}{0,785 \cdot 3,2^2} = 3,7 \text{ м}. \quad (7.42)$$

Очищення змішаного газу від сірководню проводиться поглиначами на основі ZnO (ГИАП-10; ГИАП-10-2). Як правило, встановлюють два апарати, які можуть працювати (залежно від терміну пробігу поглинача) послідовно або паралельно. За послідовного режиму роботи об'ємну швидкість приймаємо на рівні 550 год^{-1} . Тоді, аналогічно попереднім розрахункам, сумарний об'єм поглинача визначається:

$$\Sigma V_{\text{кат}}^{\text{п}} = 1,1 \cdot \frac{39500}{550} = 79 \text{ м}^3.$$

За практичними даними приймаємо двополичні апарати з $D_{\text{в}} = 3,2$ м. Висота шару поглинача в кожному апараті:

$$H_{\text{кат}} = \frac{79}{2 \cdot 0,785 \cdot 3,2^2} = 4,91 \text{ м}.$$

Трубчаста піч. Кількість тепла, яке передається через стінки реакційних труб, на основі теплового балансу трубчастої печі (див. табл. 7.4) складає:

$$(815944 + 580730 - 435439) \cdot \frac{39500}{100} = 379,7 \cdot 10^6 \text{ кДж/год}.$$

Приймаємо температуру стінок реакційних труб 950 °С, а теплову напругу в розрахунку на внутрішню поверхню труб 314 · 10³ кДж/(м² год). Тоді внутрішня поверхня нагріву реакційних труб складе:

$$\frac{379,7 \cdot 10^6}{314 \cdot 10^3} = 1210 \text{ м}^2.$$

Приймаємо реакційні труби внутрішнім діаметром 71 мм, зовнішнім – 114 мм (товщина стінки труб 21,5 мм) і довжиною опромінюваної частини 9,7 м.

Необхідна кількість реакційних труб:

$$\frac{1210}{3,14 \cdot 0,071 \cdot 9,7} = \frac{1210}{2,1625} = 560 \text{ шт.}$$

Матеріал труб – жароміцна сталь типу ОХ20Н25С2 [4]. Приймаємо трубчасту піч, яка складається з чотирьох реакційних камер по 140 труб у кожній камері.

Загальний об'єм нікелевого каталізатора в трубах:

$$0,785 \cdot 0,071^2 \cdot 9,7 \cdot 560 = 21,5 \text{ м}^3.$$

Об'ємна швидкість у розрахунку на природний газ:

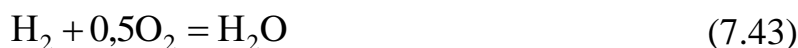
$$\frac{39500}{21,5} = 1836 \text{ год}^{-1},$$

це – в межах робочих об'ємних швидкостей для конверсії в трубчастих печах на нікелевих каталізаторах.

Конвертор метану другого ступеня. У верхній частині конвертора шахтного типу розташований змішувач повітря і парогазової суміші [4]. Горіння газу проходить у верхньому вільному об'ємі конвертора над каталізатором. Кількість О₂, який подається з повітрям:

$$38,681 \cdot 0,21 \cdot 3,6406 \cdot \frac{39500}{100} = 11681,2 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Кількість тепла, яке виділяється в процесі взаємодії Н₂ з О₂ згідно з реакцією:



складає:

$$11681,2 \cdot 2 \cdot 10789 = 252 \cdot 10^6 \text{ кДж/год,}$$

де 10789 – теплота утворення (теплота реакції) води за 0 °С, кДж/(м³ Н₂О).

Теплову напругу незаповненого об'єму над каталізатором приймаємо рівною 10,5 · 10⁶ кДж/(м³ · год). Тоді вільний об'єм в верхній частині конвертора складе:

$$\frac{252 \cdot 10^6}{10,5 \cdot 10^6} = 24 \text{ м}^3.$$

Для каталітичної зони конвертора приймаємо об'ємну швидкість 3300 год⁻¹ по сухому газу після трубчастої печі.

Необхідний об'єм нікелевого каталізатора:

$$\frac{39500 \cdot 364,06}{100 \cdot 3300} = 43,6 \text{ м}^3.$$

За внутрішнього діаметру реакційної зони конвертора 3,8 м висота шару каталізатора складе:

$$\frac{43,6}{0,785 \cdot 3,8^2} = 3,85 \text{ м.}$$

Конвертор з внутрішньої сторони футерований вогнетривкою цеглою. Для безпеки корпус конвертора ззовні захищається водяною оболонкою. Тиск на виході з конвертора 3,24 МПа.

Котел-утилізатор. Як приклад, приводимо розрахунок котла-утилізатора на конвертованому газі після конвертора СН₄ другого ступеня. Котел призначається для охолодження конвертованого газу від 1000 до 380 °С з отриманням водяної пари таких параметрів: Р = 103,46 · 10⁵ Па; t = 314 °С.

Кількість сухого газу, який виходить із конвертора СН₄ другого ступеня, на 100 м³ реакційного природного газу складає 512,778 м³ (див. табл. 7.9). Співвідношення пара : газ дорівнює 0,588.

Рівняння теплового балансу з урахуванням 1 % втрат тепла в навколишнє середовище в розрахунку на 100 м³ природного газу:

$$0,99 \cdot (Q_1 - Q_2) = g \cdot (Q_3 - Q_4), \quad (7.44)$$

де Q₁ і Q₂ – тепло парогазової суміші відповідно на вході і на виході із котла, кДж;

g – кількість пари, яка утворилася, кг;

Q_3 – ентальпія пари (за $P = 103,46 \cdot 10^5$ Па, $t = 314$ °С), 2716,8 кДж/кг [21];

Q_4 – ентальпія живильної води (за $P = 117,68 \cdot 10^3$ Па; $t = 299,4$ °С), 1253,5 кДж/кг.

Використовуючи дані табл. 7.9, визначаємо:

$$Q_1 = (512,778 \cdot 1,5353 + 512,778 \cdot 0,588 \cdot 1,6328) \cdot 1000 = 127,96 \cdot 10^4 \text{ кДж};$$

$$Q_2 = (512,778 \cdot 1,3574 + 512,778 \cdot 0,588 \cdot 1,5608) \cdot 380 = 44,33 \cdot 10^4 \text{ кДж},$$

де 1,5353 – середня об'ємна теплоємність сухого конвертованого газу в інтервалі температур 0 – 1000 °С, кДж/(м³ град);

1,6328; 1,3574 – середні об'ємні теплоємності водяної пари, відповідно, в інтервалі температур 0 – 1000 °С та 0 – 380 °С, кДж/(м³ град);

1,5608 – середня об'ємна теплоємність сухого конвертованого газу в інтервалі температур 0 – 380 °С, кДж/(м³ град).

Кількість тепла, яке передається в котлі-утилізаторі з урахуванням 1 % втрат:

$$0,99 \cdot (127,96 \cdot 10^4 - 44,33 \cdot 10^4) = 82,8 \cdot 10^4 \text{ кДж}. \quad (7.45)$$

Кількість водяної пари, яка утворилася в котлі-утилізаторі, в розрахунку на 100 м³ природного газу:

$$g = \frac{82,8 \cdot 10^4}{2716,8 - 1253,5} \text{ кг}. \quad (7.46)$$

Якщо продуктивність агрегату за природним газом становить 39500 м³/год, теплове навантаження котла-утилізатора (Q) і загальна кількість водяної пари (G), яка одержується складають:

$$Q = 82,8 \cdot 10^4 \cdot \frac{39500}{100} = 327 \cdot 10^6 \text{ кДж/год}; \quad (7.47)$$

$$G = 565,8 \cdot \frac{39500}{100} = 223,5 \text{ т/год}. \quad (7.48)$$

Конвертор вуглецю (II) оксиду першого ступеня. В конвертор завантажений середньотемпературний залізохромовий каталізатор. Об'ємну швидкість за сухим газом, який надходить в конвертор СО, приймаємо рівною 2000 год⁻¹. Тоді необхідний об'єм каталізатора (з 10 % запасом) складе:

$$1,1 \cdot \frac{512,778 \cdot 39500}{2000 \cdot 100} = 111,4 \text{ м}^3. \quad (7.49)$$

В даний час використовують конвертори з радіальними каталізаторними коробками, які складаються з двох або трьох корзин. Прийmemo [4]: внутрішній діаметр корпусу апарата 3,8 м (товщина стінки 75 мм); внутрішній діаметр перфорованого корпусу корзини 3,6 м; зовнішній діаметр центральної перфорованої труби 1,02 м.

Загальна висота робочого шару середньотемпературного каталізатора дорівнює:

$$\frac{111,4}{0,785 \cdot (3,6^2 - 1,02^2)} = 11,91 \text{ м}. \quad (7.50)$$

Гідравлічний опір шару каталізатора в конверторі з радіальною каталізаторною коробкою буде визначатися відстанню в радіальному напрямку між перфорованими центральною трубою та зовнішнім корпусом каталізаторної корзини. Загальний гідравлічний опір такого конвертора вуглецю оксиду, як правило, не перевищує 0,02 МПа.

Конвертор вуглецю (II) оксиду другого ступеня. Конвертор завантажується низькотемпературним цинк-хром-мідь-алюмінієвим або цинк-мідь-алюмінієвим каталізатором. За об'ємної швидкості 2800 год⁻¹ за сухим газом, який подається в конвертор СО другого ступеня, необхідний об'єм робочого шару каталізатора (з 10 % запасом) складає:

$$1,1 \cdot \frac{558,056 \cdot 39500}{2800 \cdot 100} = 87,0 \text{ м}^3, \quad (7.51)$$

де 558,056 – об'єм газу після конвертора СО першого ступеня із 100 м³ РПГ (див. табл. 1.15).

Для шахтного конвертора з $D_b = 3,8$ м (товщина стінки 60 мм) загальна висота робочого шару каталізатора складе:

$$\frac{87,0}{0,785 \cdot 3,8^2} = 7,68 \text{ м}. \quad (7.52)$$

Конвертор СО другого ступеня виконується з двох паралельно працюючих шахтних апаратів, об'єднаних в одному корпусі. Рівномірна подача газу на вхід у верхній та нижній апарати забезпечується розподільними заслінками. Висота робочого шару низькотемпературного каталізатора в кожному апараті дорівнює $7,68/2 = 3,84$ м. Гідравлічний опір кожного із двох апаратів не повинен перевищувати 0,05 МПа. Низькотемпературний конвертор може бути не тільки шахтного типу, а й з радіальною каталізаторною коробкою.

Приклади розрахунків матеріальних, теплових балансів та технологічних розрахунків основної апаратури одноступеневої конверсії природного газу автотермічним методом наведені в літературі [22].

7.2 Розрахунки циклу синтезу аміаку

7.2.1 Розрахунок матеріального балансу циклу синтезу аміаку

Вихідні дані. Синтез здійснюється під тиском $304 \cdot 10^5$ Па (300 атм.) за температури $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Склад свіжого газу: H_2 – 74,85 %; N_2 – 24,95 %; інертних газів – 0,2 % об. (для спрощення умовно приймаємо, що інертні газу складаються тільки з CH_4). Концентрація інертних газів у продувному газі не більше 3 % об. Розрахунок ведемо на 1000 м^3 свіжої АВС (табл. 7.10).

Таблиця 7.10 – Компонентний склад свіжої АВС

Компонент суміші	н м^3	кмоль
H_2	$\frac{74,85}{100} \cdot 1000 = 748,5$	$\frac{74,85}{22,4} = 33,42$
N_2	$\frac{24,95}{100} \cdot 1000 = 249,5$	$\frac{24,95}{22,4} = 11,14$
CH_4	$\frac{0,2}{100} \cdot 1000 = 2,0$	$\frac{2}{22,4} = 0,09$
Всього		44,65

Введемо позначення:

u – кількість NH_3 , отриманого у конденсаторах, кмоль;

v – кількість NH_3 , сконденсованого за температури первинної конденсації, кмоль;

w – кількість циркулюючих $\text{H}_2 + \text{N}_2$, кмоль;

x – кількість NH_3 , що знаходиться у циклі, кмоль;

y – кількість CH_4 , що знаходиться у циклі, кмоль;

z – кількість $\text{H}_2 + \text{N}_2$, виведених з продувними газами, кмоль.

Уся кількість метану (інертних газів), який поступає із свіжою АВС повинна виводитись із циклу з продувними газами.

Продувні газу містять у собі водень, азот, метан: $z + 0,09$ кмоль.

Продувні газу виводяться після первинної конденсації, тому вони насичені аміаком за $30 \text{ }^\circ\text{C}$, концентрацію якого визначаємо за формулою:

$$\lg^{\text{вх}} C_{\text{NH}_3} = 4,1856 + \frac{5,987879}{\sqrt{P}} - \frac{1099,544}{T} = 4,1856 + \frac{5,987879}{\sqrt{304 \cdot 10^5 / 1,013 \cdot 10^5}} -$$

$$- \frac{1099,544}{(273 + 30)} = 0,908;$$

$$^{\text{вх}} C_{\text{NH}_3} = 8,1 \text{ \%}.$$

Кількість аміаку, що відходить з продувними газами:

$$\frac{(z + 0,09) \cdot 8,1}{100 - 8,1} = 0,0883 \cdot z + 0,00794. \quad (7.53)$$

Загальна кількість продувних газів:

$$z + 0,09 + 0,0883 \cdot z + 0,00794 = 1,0883 \cdot z + 0,09794. \quad (7.54)$$

Оскільки кількість метану після первинної конденсації у газі становить 3 % об. (так саме, що і у продувному газі), то можна записати:

$$\frac{0,09}{1,0883 \cdot z + 0,09794} = 0,03, \quad (7.55)$$

звідси $z = 1,86$ кмоль.

Загальна кількість продувних газів:

$$1,0883 \cdot 1,86 + 0,09794 = 2,12 \text{ кмоль}.$$

Кількість аміаку, що видаляється з продувними газами:

$$0,0883 \cdot 1,86 + 0,00794 = 0,172 \text{ кмоль}.$$

Частина АВС розчинюється в рідкому аміаку, що виводиться після первинної та вторинної конденсації. Розчиненням метану можна знехтувати через надто малу його кількість.

В 1 м^3 рідкого NH_3 розчинюється за $30 \text{ }^\circ\text{C}$ в перерахунку на н.у.:
водню:

$$0,07 \cdot \frac{3}{4} \cdot (1 - 0,03 - 0,081) \cdot \frac{304 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 14,0 \text{ м}^3,$$

азоту:

$$0,075 \cdot \frac{1}{4} \cdot (1 - 0,03 - 0,081) \cdot \frac{304 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 5,0 \text{ м}^3,$$

де 0,03 та 0,081 – концентрація метану та аміаку у газовій суміші, об. долі;

0,07 та 0,075 – розчинність H_2 та N_2 у м^3 на 1 м^3 рідкого аміаку за $30 \text{ }^\circ\text{C}$ та 1 атм.

За $(-5) \text{ }^\circ\text{C}$ у сепараторі розчинюється в 1 м^3 рідкого аміаку:
водню

$$0,043 \cdot \frac{3}{4} \cdot (1 - 0,03 - 0,0262) \cdot \frac{310 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 9,1 \text{ м}^3,$$

азоту

$$0,048 \cdot \frac{1}{4} \cdot (1 - 0,03 - 0,0262) \cdot \frac{310 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 3,47 \text{ м}^3,$$

де 0,043 та 0,048 – розчинність H_2 та N_2 за $(-5) \text{ }^\circ\text{C}$;

0,0262 – концентрація аміаку (об. долі) у газі після вторинної конденсації за $(-5) \text{ }^\circ\text{C}$, що знайдена за формулою:

$$\lg C_{\text{NH}_3} = 4,1856 + \frac{5,987879}{\sqrt{310 \cdot 10^5 / 1,013 \cdot 10^5}} - \frac{1099,544}{(273 - 5)} = 0,4186,$$

$$C_{\text{NH}_3} = 2,62 \text{ } \%.$$

У 1 кмоль NH_3 розчинюється, кмоль: водню $\frac{14 \cdot 17}{22,4 \cdot 595} = 0,018$; азоту

$\frac{5 \cdot 17}{22,4 \cdot 595} = 0,0065$ (595 – густина рідкого аміаку за $30 \text{ }^\circ\text{C}$, кг/м^3). Всього

розчинюється $0,018 + 0,0065 = 0,0245$ кмоль газів.

За $(-5) \text{ }^\circ\text{C}$ у 1 кмоль NH_3 розчинюється, кмоль: водню $\frac{9,3 \cdot 17}{22,4 \cdot 645} = 0,011$;

азоту $\frac{3,47 \cdot 17}{22,4 \cdot 645} = 0,0041$. Всього розчинюється $0,011 + 0,0041 = 0,0151$ кмоль

газів.

Кількість H_2 та N_2 , розчинених у рідкому аміаку, кмоль:

– за первинною конденсацією – $v \cdot 0,0245$;

– за вторинною конденсацією – $(u - v) \cdot 0,0151$.

Кількість газової суміші (кмоль) на виході з колони синтезу дорівнює суміші газів $\text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{CH}_4$, яка постійно знаходиться у циклі; плюс

аміак, створений у колоні; плюс продувні газу та $H_2 + N_2$, розчинені у рідкому аміаку після первинної конденсації:

$$w + x + y + u + 1,0883 \cdot z + 0,09794 + 0,0245 \cdot v. \quad (7.56)$$

У цій суміші знаходиться аміаку, кмоль:

$$x + u + 0,0883 \cdot z + 0,00794. \quad (7.57)$$

Концентрація аміаку у газі, в об. долях:

$$C_{NH_3} = \frac{x + u + 0,0883 \cdot z + 0,00794}{w + x + y + u + 1,0883 \cdot z + 0,09794 + 0,0245 \cdot v} \quad (7.58)$$

Концентрацію аміаку після колони синтезу знаходимо за формулою:

$$C_{NH_3}^2 - 200 \cdot C_{NH_3} - \frac{308 \cdot \sqrt{K_p}}{P} \cdot C_{NH_3} + 10^4 = 0, \quad (7.59)$$

де C_{NH_3} – рівноважна концентрація аміаку, % об.;

P – загальний тиск газу, атм.

Для цього знаходимо значення $\sqrt{K_p}$ за 500 °С за рівнянням А. Ларсона і Р.Доджі [23]:

$$\lg \sqrt{K_p} = \lg \sqrt{\frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}} = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \cdot \lg T + \beta \cdot T - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + j,$$

де P_{NH_3} , P_{N_2} , P_{H_2} – парціальний тиск газів, атм.;

β , j – коефіцієнт і константа інтегрування, які дорівнюють $1,256 \cdot 10^{-4}$ і $-2,206$ за тиску 29,2 МПа.

$$\lg \sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{773} + 2,4943 \cdot \lg 773 + 1,256 \cdot 10^{-4} \cdot 773 - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot 773^2 - 2,206;$$

$$K_p = 201.$$

Вирішуючи рівняння:

$$C_{NH_3}^2 - 200 \cdot C_{NH_3} - \frac{308 \cdot 201}{300} \cdot C_{NH_3} + 10^4 = 0, \quad (7.60)$$

знаходимо $C_{\text{NH}_3} = 26,2 \%$ об.

Так як за умовами рівновага досягається на 0,6, то дійсна концентрація NH_3 у газі дорівнює:

$$C_{\text{NH}_3} = 26,2 \cdot 0,6 = 15,7 \%$$
 об.

Підставляючи у рівняння (7.58) значення $C_{\text{NH}_3} = 0,157$ і $z = 1,86$, знаходимо:

$$\frac{x + u + 0,0883 \cdot 1,86 + 0,00794}{w + x + y + u + 1,0883 \cdot 1,86 + 0,09794 + 0,0245 \cdot v} = 0,157;$$

або

$$0,843 \cdot (x + u) - 0,157 \cdot (w + y) - 0,00385 \cdot v - 0,161 = 0. \quad (7.61)$$

Після первинної конденсації кількість газової суміші зменшується внаслідок виділення частини аміаку та розчинених у ньому H_2 та N_2 , що становить, кмоль:

$$w + x + y + u + 1,0883 \cdot z + 0,09794 - v - 0,0245 \cdot v.$$

або

$$w + x + y + u + 2,12 - 1,0245 \cdot v. \quad (7.62)$$

У цій суміші знаходиться аміаку:

$$u - v + x + 0,08832 + 0,00794 \text{ або } u - v + x + 0,172,$$

це становить у відповідності з попереднім 8,1 % об. NH_3 .

Отже, можна записати:

$$\frac{u - v + x + 0,172}{w + x + y + u + 2,12 - 1,0245 \cdot v} = 0,081; \quad (7.63)$$

або

$$0,919 \cdot (u + x) - 0,081 \cdot (w + y) - 0,0917 \cdot v = 0. \quad (7.64)$$

Перед циркуляційним компресором, тобто після продувки, кількість газової суміші становить, кмоль:

$$w + x + y + u - v. \quad (7.65)$$

У цій суміші міститься у (кмоль) CH_4 , що становить 3 % об. Отже:

$$\frac{y}{w + x + y + u - v} = 0,03 \quad (7.66)$$

або

$$w + x + y + u - 32,3 \cdot y = 0. \quad (7.67)$$

Після циркуляційного ступеня до газової суміші додають свіжу АВС у кількості 44,65 кмоль; загальна кількість газу становить, кмоль:

$$w + x + y + u - v + 44,65. \quad (7.68)$$

В процесі вторинної конденсації виділяється $(u - v)$ кмоль NH_3 , у якому розчинено $0,0151 \cdot (u - v)$ кмоль азоту та водню. У зв'язку з цим, після вторинної конденсації (або, що теж саме, на вході у колону синтезу) кількість газу дорівнює, кмоль:

$$v + x + y + 44,65 - 0,0151 \cdot (u - v). \quad (7.69)$$

Раніше було знайдено, що концентрація аміаку у цій суміші складає 2,62 % об. Отже:

$$\frac{x}{v + x + y + 44,65 - 0,0151 \cdot (u - v)} = 0,0262$$

або

$$w + y - 0,0151 \cdot (u - v) - 37,2 \cdot x + 44,65 = 0. \quad (7.70)$$

В процесі утворення NH_3 у колоні синтезу кількість суміші зменшується на $(u + 0,172)$ кмоль, отже, із колони синтезу виходить газу, кмоль:

$$w + x + y + 44,65 - 0,0151 \cdot (u - v) - u - 0,172, \quad (7.71)$$

де 0,172 – кількість аміаку у продувних газах, кмоль.

З іншого боку, раніше було знайдено, що кількість газу після колони становить, кмоль:

$$w + x + y + u + 1,0883 \cdot z + 0,09794 + 0,0245 \cdot v.$$

Прирівнюючи обидва вираження значень кількості газу після колони синтезу, отримаємо:

$$42,36 - 2,0151 \cdot u - 0,0094 \cdot v = 0 \quad (7.72)$$

Вирішуючи систему отриманих рівнянь (7.61), (7.64), (7.67) та (7.72), знаходимо, кмоль: $u = 20,96$; $y = 4,5$; $v = 13,55$; $x = 4,94$; $w = 134$.

Проте, рішення системи лінійних алгебраїчних рівнянь високого порядку (вище четвертого) являє собою надто трудомістку задачу; тому його доцільно проводити за допомогою ЕОМ із використанням програм.

У колону синтезу поступає газу, кмоль:

$$w + x + y + 44,65 - 0,0151 \cdot (u - v) = 134 + 4,94 + 4,5 + 44,65 - 0,0151 \cdot (20,96 - 13,55) = 187,98.$$

З них:

$\text{NH}_3 - 4,94$ кмоль (2,62 % об.);

$\text{CH}_4 - 4,5 + 0,09 = 4,59$ кмоль (2,44 % об.);

$\text{H}_2 + \text{N}_2 - 2,0187 - (4,94 + 4,59) = 178,45$ кмоль.

Кількість газу на виході із колони, кмоль:

$$w + x + y + 44,65 - 0,0151 \cdot (u - v) - u - 0,172 = 134 + 4,94 + 4,5 + 44,65 - 0,0151 \cdot (20,96 - 13,55) - 20,96 - 0,172 = 166,85.$$

З них:

$\text{NH}_3 - 4,96 + 20,96 + 0,172 = 26,072$ кмоль (15,7 % об.);

$\text{CH}_4 - 4,59$ кмоль (2,75 % об.);

$\text{H}_2 + \text{N}_2 - 166,85 - (26,072 + 4,59) = 136,188$ кмоль.

Конденсується аміаку:

– під час первинної конденсації 13,55 кмоль;

– під час вторинної конденсації $20,96 - 13,55 = 7,41$ кмоль.

У рідкому аміаку розчинюється АВС:

– під час первинної конденсації $0,0245 \cdot 13,55 = 0,3$ кмоль;

– під час вторинної конденсації $0,0151 \cdot 7,41 = 0,11$ кмоль.

Перетворюється АВС:

$$44,65 - 1,86 - 0,33 - 0,11 - 0,09 = 42,26 \text{ кмоль}$$

Складемо матеріальний баланс циклу синтезу аміаку на 1000 м^3 свіжого газу (табл. 7.11).

Таблиця 7.10 – Матеріальний баланс циклу синтезу аміаку

Компонент	Стаття	Прихід кмоль	Витрати кмоль
NH ₃	утворюється у колоні	21,13	–
	відділяється у сепараторі		
	у I конденсації	–	13,55
	у II конденсації	–	7,41
	виводиться з продувними газами	–	0,172
	циркулює у системі	4,94	4,94
	Всього	26,07	26,072
H ₂ + N ₂	вводиться зі свіжою АВС	44,65	–
	виводиться із циклу з продувними газами	–	1,86
	розчинюється у рідкому аміаку		
	у I конденсації	–	0,33
	у II конденсації	–	0,11
	циркулює у системі	134,00	134,00
	перетворюється у аміак	–	42,26
	Всього	178,65	178,56
CH ₄	вводиться з АВС	0,09	–
	циркулює у системі	4,50	4,50
	виводиться з продувними газами	–	0,09
	Всього	4,59	4,59

Отже, утворюється усього 21,13 кмоль NH₃, із яких 20,96 кмоль виводиться у вигляді продукту, а 0,172 кмоль губиться з продувними газами. Втрата NH₃ від отриманого становить:

$$\frac{0,172}{21,13} \cdot 100 = 8,15 \%$$

Із 1000 м³ початкового газу у аміак перетворюється 42,26 кмоль H₂ та N₂, що становить від свіжої АВС (за винятком метану):

$$\frac{42,26}{44,56} \cdot 100 = 95 \%$$

На одержання товарного аміаку витрачається АВС:

$$20,96 \cdot 2 = 41,92 \text{ кмоль}; \frac{41,92}{44,56} \cdot 100 = 94 \text{ \%}.$$

Губиться АВС:

– на продувку $\frac{1,86}{44,56} \cdot 100 = 4,2 \text{ \%};$

– на утворення аміаку, виділеного з продувними газами $\frac{0,172 \cdot 2}{44,56} \cdot 100 = 0,8$

%;

– розчинюється у рідкому аміаку $\frac{0,44}{44,56} \cdot 100 = 1,0 \text{ \%}.$

Всього губиться АВС 6 %.

На одержання 1000 кг NH₃ потрібно свіжої АВС:

$$\frac{1000 \cdot 1000}{20,96 \cdot 17} = 2800 \text{ м}^3.$$

7.2.2 Теплові розрахунки основних апаратів

На основі матеріального балансу аміаку зробимо теплові розрахунки основних апаратів.

Вихідні дані.

Колона синтезу аміаку: температура вхідної АВС 300 °С; температура газу на виході з каталізаторної коробки 500 °С.

Водяний конденсатор аміаку: температура газу на виході 30 °С; температура вхідної води 25 °С, вихідної – 40 °С.

Аміачний конденсатор: температура свіжого газу 25 °С; температура газу після циркуляційного компресора 30 °С; газ охолоджується до (– 5) °С.

Розрахунок ведемо на 1000 м³ свіжого газу, що поступає в цикл синтезу.

Розрахунок колони синтезу.

Для знаходження ентальпії газу на вході у каталізаторну коробку або, що теж саме, на виході із теплообмінника, складаємо тепловий баланс каталізаторної коробки колони синтезу.

Кількість теплоти, що виділяється внаслідок реакції синтезу аміаку:



$$21,13 \cdot \frac{81790}{2} = 969760 \text{ кДж}, \quad (7.74)$$

де 21,13 – кількість аміаку, одержаного у колоні синтезу, кмоль.

Теплота, винесена із каталізаторної коробки за 500 °С:

$$Q = C_k \cdot g_k \cdot t_k, \text{ кДж}, \quad (7.75)$$

де g_k – кількість газу після колони синтезу, дорівнює 166,85 кмоль;

C_k – середня теплоємність газу за 500 °С, кДж/(кмоль · К).

Теплоємності компонентів та їх молярні долі в газі наведено у табл. 7.11.

Таблиця 7.11 – Теплоємності компонентів та їх молярні долі в газі

Компонент суміші	Теплоємності компонентів, кДж/(кмоль К)	Склад газу, мол. доля
NH ₃	43,7	0,157
H ₂	29,2	0,6116
Ar	29,8	0,2039
CH ₄	48,2	0,0257

$$C_k = 43,7 \cdot 0,157 + 48,2 \cdot 0,0275 + 29,2 \cdot 0,6116 + 29,8 \cdot 0,2039 = 32,14 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$$

$$Q = 166,75 \cdot 32,14 \cdot 500 = 2675200 \text{ кДж}.$$

Теплові витрати у верхній частині колони синтезу приймаємо за даними практики 1 % від ентальпії газу на виході із каталізаторної коробки:

$$0,01 \cdot 2\,675\,200 = 26\,752 \text{ кДж}.$$

Кількість теплоти, внесеної газом, що поступає у каталізаторну коробку, Q' , знаходимо як різницю між ентальпією газу, що виходить з каталізаторної коробки плюс втрати тепла і кількістю теплоти, виділеної в результаті реакції:

$$Q' = 2675200 + 26752 - 969760 = 1732192 \text{ кДж}.$$

Температура газу, що входить в каталізаторну коробку:

$$t_n = \frac{Q'}{g_n \cdot C_n}, \quad (7.76)$$

де g_n – кількість АВС на вході у колону синтезу, дорівнює 187,98 кмоль.

Склад АВС наведено в табл. 7.12.

Таблиця 7.12 – Склад АВС

Компонент суміші	кмоль	% об
H ₂	133,84	71,205
N ₂	44,61	23,735
NH ₃	4,94	2,620
CH ₄	4,59	2,440
Всього		100,000

Із практики відомо, що за температури каталізу 500 °С температура газової суміші на вході у каталізаторну коробку становить 300 – 350 °С. Підрахунок середньої теплоємності газу С проводимо для 300 °С:

$$C_n = 29,1 \cdot 0,71205 + 29,27 \cdot 0,23735 + 40,7 \cdot 0,262 + 42,26 \cdot 0,0244 = \\ = 29,8 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}).$$

Температура газу на вході у каталізаторну коробку або, що теж саме, на виході із теплообмінника:

$$t_n = \frac{1732192}{187,98 \cdot 29,8} = 300 \text{ °С}.$$

Ця температура близька до прийнятої (300 °С) для розрахунків середньої теплоємності газу.

Температуру газу на виході з колони знаходимо із теплового балансу теплообмінника.

Теплота, внесена газом, що надходить у колону синтезу за 0 °С, дорівнює нулю, а теплота газу, що виходить з каталізаторної коробки, дорівнює 2675200 кДж.

Теплота, винесена газом із теплообмінника у каталізаторну коробку, становить 1732192 кДж.

Втрати тепла у навколишнє середовище нижньою частиною колони приймаємо рівними 1 % від втрат тепла верхньої частини колони синтезу, тобто 26752 кДж.

Теплота, винесена газом, що залишає колону синтезу:

$$2675200 - 1732192 - 26752 = 916256 \text{ кДж}.$$

Середня теплоємність газу за 200 °С:

$$C = 28,5 \cdot 0,6116 + 28,9 \cdot 0,2039 + 39,7 \cdot 0,157 + 39,5 \cdot 0,0275 = 30,89 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}).$$

Температура газу, що виходить з колони синтезу:

$$\frac{916256}{166,85 \cdot 30,89} = 178 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Тепловий баланс колони синтезу наведено в табл. 7.13.

Таблиця 7.13 – Тепловий баланс колони синтезу

Прихід			Витрати		
№ п/п	Стаття	кДж	№ п/п	Стаття	кДж
1	Внесено з газом, що надходить у каталізаторну коробку.	1732192	1	Винесено з каталізаторної коробки у вигляді розігрітого газу	2675200
2	Виділилось в результаті реакції	969760	2	Втрати тепла	26752
Всього		2701952	Всього		2701952

Розрахунок водяного конденсатора аміаку.

У водяний конденсатор газ поступає з температурою 178 °С і охолоджується до 30 °С; при цьому конденсується 13,55 кмоль аміаку.

Теплота, виділена в процесі конденсації 1 кмоль аміаку, становить 20315 кДж.

Теплота, виділена в процесі конденсації у водяному конденсаторі:

$$13,55 \cdot 20315 = 267520 \text{ кДж}.$$

Теплота газу, що залишає колону синтезу, становить 916256 кДж, а газу, що виходить із конденсатора за 30 °С:

$$Q = g \cdot C \cdot t, \tag{7.77}$$

де $g = 166,85 - 13,55 - 0,33 = 152,97$ кмоль – кількість газу на виході із конденсатора, яка дорівнює різниці між кількістю початкового газу та сконденсованим у холодильнику аміаком (13,55 кмоль) з розчиненим у ньому азотом та воднем (0,33 кмоль).

Склад газу після холодильника наведено в табл. 7.14.

Середня теплоємність газу за 30 °С буде:

$$C = 28,9 \cdot 0,666 + 28,4 \cdot 0,222 + 36,2 \cdot 0,082 + 34,1 \cdot 0,03 = 29,59 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}.$$

Таблиця 7.14 – Склад газу після холодильника

Компонент	кмоль	% об.
H ₂	$3/4 \cdot (136,188 - 0,33) = 102$	66,6
N ₂	$1/4 \cdot (136,188 - 0,33) = 34,0$	22,2
NH ₃	$26,072 - 13,55 = 12,522$	8,2
CH ₄	4,59	3,0
Всього	153,112	100,0

Теплота газу, що уходить:

$$153,112 \cdot 29,59 \cdot 30 = 136300 \text{ кДж.}$$

Теплота рідкого аміаку:

$$13,55 \cdot 62,7 \cdot 30 = 25500 \text{ кДж,}$$

де 62,7 – теплоємність рідкого аміаку, кДж/(кмоль К).

Теплота, винесена охолоджуючою водою:

$$916256 + 267520 - 136300 - 25500 = 1021976 \text{ кДж.}$$

Під час нагрівання води з 25 до 40 °С знадобиться вхідного газу:

$$\frac{1021976}{4,18 \cdot (40 - 25) \cdot 1000} = 16,3 \text{ м}^3 \text{ на } 1000 \text{ м}^3$$

або

$$\frac{16,3 \cdot 2800}{1000} = 45,6 \text{ м}^3.$$

Тепловий баланс водяного конденсатора аміаку наведено в табл. 7.15.

Розрахунок аміачного конденсатора аміаку.

У аміачний конденсатор надходить газ із циркуляційного компресора за 36 °С та свіжа АВС за 25 °С.

Ентальпія газу, що поступає із циркуляційного компресора:

$$153,112 - 29,68 \cdot 36 = 164000 \text{ кДж.}$$

Таблиця 7.15 – Тепловий баланс водяного конденсатора аміаку

Прихід			Витрати		
№ п/п	Стаття	кДж	№ п/п	Стаття	кДж
1	Теплота газу, що залишає колону синтезу	916256	1	Теплота газу, що виходить	136300
2	Теплота, виділена під час конденсації аміаку	267520	2	Теплота рідкого аміаку, що виходить	25500
			3	Теплота, винесена охолоджуючою водою.	1021976
Всього		1183776	Всього		1183776

Ентальпія свіжого газу:

$$44,65 \cdot 28,81 \cdot 25 = 32200 \text{ кДж.}$$

Теплота, виділена в процесі конденсації аміаку:

$$20315 \cdot 7,41 = 150480 \cdot \text{кДж.}$$

Ентальпія газу, що виходить із конденсатора за $(-5)^\circ\text{C}$:

$$187,98 \cdot 28,9 \cdot (-5) = -27170 \text{ кДж,}$$

де 28,9 – теплоємність газу, кДж/(кмоль К).

Ентальпія рідкого аміаку, що виходить із конденсатора за $(-5)^\circ\text{C}$:

$$7,41 \cdot 58,82 \cdot (-5) = -2174 \text{ кДж.}$$

Кількість теплоти, яку необхідно відвести у конденсатор:

$$164000 + 32200 + 150480 - (-27170) - (-2174) = 376024 \text{ кДж.}$$

Для цього необхідно випарити рідкого аміаку:

$$\frac{376024}{20315} = 18,5 \text{ кмоль.}$$

Від кількості аміаку, що випускається у вигляді продукції, це становить:

$$\frac{18,5}{20,96} \cdot 100 = 88 \%$$

Тепловий баланс аміачного конденсатора аміаку наведено в табл. 7.16.

Таблиця 7.16 – Тепловий баланс аміачного конденсатора аміаку

Прихід			Витрати		
№ п/п	Стаття	кДж	№ п/п	Стаття	кДж
1	Теплота газу, що входить.	164000	1	Теплота газу, що виходить	-27170
2	Теплота свіжого газу	32200	2	Теплота рідкого аміаку, що виходить.	-2174
3	Теплота виділена під час конденсації аміаку	150480	3	Теплота яка відводиться із конденсатору.	376024
Всього		346680	Всього		346680

7.3 Розрахунки виробництва нітратної кислоти

7.3.1 Розрахунок матеріального балансу контактного апарату

Вихідні дані: продуктивність схеми за 100 % кислотою 50 т/год; ступінь конверсії аміаку $\eta_k = 0,95$; тиск у конверторі $P_k = 0,4$ МПа; час конверсії $\tau = 0,5 \cdot 10^{-4}$ с; вміст NH_3 в суміші, яка надходить на конверсію 10,4 % об.; ступінь абсорбції $\alpha = 0,99$.

Залежність ступеня конверсії аміаку η_k від технологічних параметрів подана в ряді робіт і є функцією багатьох факторів. Її значенням задаються, виходячи із реальних можливостей установок, для яких проводять розрахунки. Розрахунок ведуть на 1000 кг HNO_3 . Теоретичні витрати NH_3 визначаються за реакцією:



і вони становлять:

$$\frac{17 \cdot 1000}{63} = 270 \text{ кг.} \quad (7.79)$$

З урахуванням ступенів конверсії та абсорбції практична витрата аміаку, становитиме:

$$\frac{270}{0,95 \cdot 0,99} = 287 \text{ кг або } 372 \text{ нм}^3.$$

З урахуванням вмісту NH_3 в аміачно-повітряній суміші (АПС) 10,4 % об., визначаємо кількість повітря, яке прямує в контактний апарат:

$$\frac{372 \cdot (100 - 10,4)}{10,4} = 3204,9 \text{ нм}^3.$$

Склад повітря приймаємо таким:

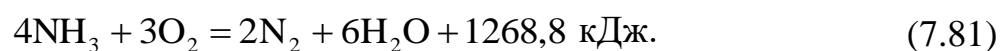
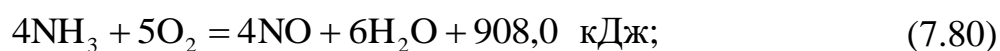
$$\text{N}_2 - 77,7; \text{O}_2 - 20,7; \text{H}_2\text{O} - 1,6 \text{ (\% об.)}.$$

На підставі складу повітря і загальної його кількості визначаємо кількість компонентів, які надходять до контактного апарата (табл. 7.17).

Таблиця 7.17 – Кількість компонентів, які надходять до контактного апарата

Компонент	Кількість		
	м ³	% об.	кмоль
NH_3	372,0	10,4	16,6
O_2	$3204,9 \cdot 0,207 = 663,4$	18,5	29,6
N_2	$3204,9 \cdot 0,777 = 2490,2$	69,6	111,2
H_2O	$3204,9 \cdot 0,016 = 51,3$	1,5	2,3
Всього	3576,9	100,0	159,7

Окиснення аміаку протікає за двома реакціями:



Кількість кисню, що витрачається на окислення аміаку за основною реакцією:

$$372 \cdot \frac{5}{4} \cdot 0,95 = 441,8 \text{ нм}^3.$$

Кисень, що витрачається за побічною реакцією:

$$372 \cdot \frac{3}{4} \cdot (1 - 0,95) = 14,0 \text{ нм}^3.$$

Кількість азоту оксидів, які утворюються за основною реакцією:

$$372 \cdot 0,95 = 353,4 \text{ нм}^3.$$

Кількість водяної пари, що утворюється за наведеними вище реакціями (з 8 молів NH_3 одержано 12 молів H_2O):

$$372 \cdot \frac{12}{8} = 558 \text{ нм}^3.$$

Кількість азоту, утвореного за побічною реакцією:

$$372 \cdot \frac{2}{4} \cdot (1 - 0,95) = 9,3 \text{ нм}^3.$$

Склад газу після контактного апарата наведено в табл. 7.18.

Таблиця 7.18 – Склад газу після контактного апарата

Компонент	Кількість		
	м ³	% об.	кмоль
NO	353,4	9,6	15,8
O ₂	663,4 – 441,8 – 14 = 207,6	5,6	9,3
N ₂	2490,2 + 9,3 = 2499,5	68,1	111,6
H ₂ O	51,3 + 558 = 609,3	16,6	27,2
Всього	2669,8	100,0	163,9

7.3.2 Розрахунок теплового балансу відділення конверсії аміаку

Тепло, що надходить внаслідок реакції окиснення NH_3 :

$$Q_1 = \frac{16,6 \cdot 0,95 \cdot 908000}{4} = 357979 \text{ кДж};$$

$$Q_1 = \frac{16,6 \cdot (1 - 0,95) \cdot 1269000}{4} = 263317,5 \text{ кДж},$$

де 16,6 – кількість NH_3 , що подається на конверсію, кмоль;

908000 і 1269000 Дж – тепловий ефект реакцій (7.80) і (7.81).

Тепло, яке прибуває з аміачно-повітряною сумішшю (АПС) визначають за формулою:

$$Q_3 = m \cdot C_p \cdot t_n, \quad (7.82)$$

де m – кількість АПС, нм^3 ;

t_n – температура аміаку, $^{\circ}\text{C}$;

C_p – середня молярна теплоємність, $\text{кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$ за $t = 0 - 300$ $^{\circ}\text{C}$.

$$C_p^{\text{NH}_3} = 39,44; \quad C_p^{\text{O}_2} = 30,5; \quad C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 36,3; \quad C_p^{\text{N}_2} = 29,4.$$

Підставивши числові значення, маємо:

$$Q_3 = (16,6 \cdot 39,4 + 29,6 \cdot 30,5 + 111,2 \cdot 29,4 + 2,3 \cdot 36,3) \cdot t_n = 4909,5 \cdot t_n.$$

Витрати тепла з газом, що виходить з конвертора за $t_k = 850$ $^{\circ}\text{C}$:

$$Q_4 = (15,8 \cdot 32,1 + 9,3 \cdot 32,8 + 27,2 \cdot 38,3 + 111,6 \cdot 31,2) \cdot 850 = 4535515 \text{ кДж},$$

де $C_p^{\text{NO}} = 32,1$; $C_p^{\text{O}_2} = 32,8$; $C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 38,3$; $C_p^{\text{N}_2} = 31,2$ – молярні теплоємності в заданих температурних умовах, $\text{кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$.

Втрати тепла через випромінювання приймаємо рівними 1 % від тепла газів, що відходять:

$$Q_5 = 4535515 \cdot 0,01 = 45355,15 \text{ кДж}.$$

Визначаємо температуру аміачно-повітряної суміші, що надходить до контактного апарата за тепловим балансом:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5; \quad (7.83)$$

$$3579790 + 263317,5 + 4909,5 \cdot t_n = 4535515 + 45355,15.$$

Отже, з даного рівняння $t_n = 149$ $^{\circ}\text{C}$. Для забезпечення цього значення температури аміачно-повітряної суміші, яка надходить до конвертора, необхідно підігріти повітря до температури:

$$t = \frac{4909,5 \cdot 149 - 68466,7}{(29,6 + 111,2 + 2,3) \cdot 29,5} = 157,2 \text{ } ^{\circ}\text{C},$$

де $29,5 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$ – теплоємність повітря за температури $t = 0 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$;

$29,6 + 111,2 + 2,3$ – кількість повітря у кмольях ($\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$);

$68466,7 \text{ кДж}$ – кількість тепла, яке надходить до контактного апарата з аміаком за початкової температури аміаку $t_{\text{NH}_3} = 112 \text{ }^\circ\text{C}$ (приймаємо з технології) і $C_p^{\text{NH}_3} = 2,13 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$:

$$Q_{\text{NH}_3} = 287 \cdot 2,13 \cdot 112 = 68466,7 \text{ кДж.}$$

7.3.3 Конструктивний розрахунок конвертора аміаку

Кількість каталізаторних сіток може бути розрахована за формулою:

$$m = 1,43 + 16 \cdot P_K, \quad (7.84)$$

де P_K – тиск, МПа.

$$m = 1,43 + 16 \cdot 0,4 = 7,83,$$

отже, приймаємо 8 сіток.

Площа перетину конвертора визначається за формулою:

$$S = \frac{100 \cdot \tau \cdot V_0 \cdot T_K \cdot P_{II}}{1,1 \cdot m \cdot d \cdot P_K \cdot 273 \cdot (1 - 1,57 \cdot d \cdot \sqrt{n})}, \quad (7.85)$$

де V_0 – об'єм аміачно-повітряної суміші за температури $0 \text{ }^\circ\text{C}$, атмосферного тиску та потужності за HNO_3 50 т/год;

$$V_0 = \frac{3576,9 + 3669,9}{3600} \cdot 50 = 50,3 \text{ м}^3/\text{с};$$

T_K – температура конверсії, $T_K = 850 + 273 = 1123 \text{ К}$;

P_{II} – початковий тиск газу, $P_{II} = 0,1 \text{ МПа}$;

m – кількість сіток, шт.;

d – діаметр дроту сітки, $d = 0,009 \text{ см}$;

n – кількість перетинів дроту на 1 см^2 сітки, $n = 1024$.

Підставивши у формулу (7.85) наведені значення, одержимо:

$$S = \frac{100 \cdot 0,5 \cdot 10^{-4} \cdot 50,3 \cdot 1123 \cdot 0,1}{1,1 \cdot 8 \cdot 0,009 \cdot 0,4 \cdot 273 \cdot (1 - 1,53 \cdot 0,009 \cdot \sqrt{1024})} = 5,9 \text{ м}^2.$$

Визначимо діаметр каталізаторної сітки:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 5,9}{3,14}} = 2,7 \text{ м.} \quad (7.86)$$

Поверхня 1 м² площі сітки:

$$S' = \pi \cdot d \cdot \sqrt{n} = \frac{3,14 \cdot 0,009 \cdot \sqrt{1024} \cdot 2 \cdot 100 \cdot 100}{10000} = 1,81 \text{ м}^2. \quad (7.87)$$

Загальна поверхня усіх сіток:

$$F = S' \cdot m \cdot S = 1,81 \cdot 8 \cdot 5,9 = 85,4 \text{ м}^2. \quad (7.88)$$

Напруженість 1 м² активної поверхні сіток за добу:

$$H = \frac{14355 \cdot 24}{85,4} = 4034,2 \text{ кг/м}^2 \text{ в добу, або } 0,047 \text{ кг/м}^2 \text{ в секунду,}$$

де 14355 – годинна продуктивність за NH₃ кг, під час виробництва HNO₃ 50 т/год.

7.3.4 Розрахунок водяного холодильника-конденсатора

Розрахунок матеріального балансу водяного холодильника-конденсатора.

Склад газу на вході в холодильник-конденсатор з урахуванням окиснення в газоходах зі ступенем окиснення $\alpha = 0,63$ (на підставі експериментальних даних) наведено в табл. 7.19.

Таблиця 7.19 – Склад газу на вході в холодильник-конденсатор

Компонент	Кількість		
	нм ³	% об.	кг
NO	131,4	3,7	176,0
NO ₂	222,0	6,2	455,9
O ₂	96,6	2,7	138,0
N ₂	2499,5	70,2	3124,4
H ₂ O	609,3	17,2	489,6
Всього	3558,8	100,0	4383,9

Приймаємо: температура на вході $t_1 = 175$ °С; температура на виході $t_2 = 60$ °С; тиск газу на вході 0,37 МПа; холодильник кожухотрубний (горизонтальний); діаметр кожуха 2200 мм; кількість трубок 3961 шт.; діаметр трубок 25×2 мм; довжина трубок 6000 мм; поверхня теплопередачі $3,14 \cdot 0,021 \cdot 3961 \cdot 6 = 1567$ м²; газ проходить в трубах, вода в міжтрубному просторі; кінцева температура охолоджувальної води 40 °С; початкова температура охолоджувальної води 28 °С.

Секундна витрата газу в робочих умовах:

$$V_c = \frac{3558,8 \cdot 50 \cdot (273 + t_{cp}) \cdot 0,1}{3600 \cdot 273 \cdot 0,37} = 19,1 \text{ м}^3/\text{с}, \quad (7.89)$$

де $t_{cp} = \frac{175 + 60}{2} = 117,5$ °С.;

50 т/год – продуктивність агрегату за моногідратом.

Розраховуємо час перебування газу в холодильнику:

$$\tau = \frac{V_{св.}}{V_c} = \frac{0,021^2 \cdot 3,14 \cdot 6 \cdot 3961}{4 \cdot 19,1} = 0,43 \text{ с}. \quad (7.90)$$

де $V_{св.}$ – об'єм холодильника, крізь який проходить газ.

Ступінь окиснення NO з номограми В.А. Коржавіна [18, рис. 7.2] становить 0,35.

Отже, окиснилось NO та утворилось NO₂:

$$131,4 \cdot 0,35 = 46 \text{ нм}^3.$$

Витрати кисню на окиснення NO:

$$46 \cdot 0,5 = 23 \text{ нм}^3.$$

Склад газу після окиснення наведено в табл. 7.20.

Таблиця 7.20 – Склад газу після окиснення

Компонент	Кількість, нм ³
NO	$131,4 - 46 = 85,4$
NO ₂	$222,0 + 46 = 268$
O ₂	$96,6 - 23 = 73,6$
N ₂	2499,5
H ₂ O	609,3
Всього	3535,8

Приймаємо концентрацію конденсату в апараті 47 % мас. HNO_3 . Тиск водяної пари P над 47 % розчином за $t = 60$ °C становить 0,01 МПа (дані взяті з табл. XI с.461 [24]).

Кількість водяної пари, яка виноситься газом з об'ємом сухого газу, що дорівнює $3535,8 - 609,3 = 2926,5$ нм^3 , буде:

$$\frac{2926,5 \cdot 0,01}{0,37 - 0,01} = 81,3 \text{ нм}^3.$$

Кількість водяної пари:

$$609,3 - 81,3 = 528,0 \text{ нм}^3, \text{ або } 424,3 \text{ кг.}$$

Утворюється при цьому моногідрату:

$$\frac{x \cdot 53}{47} + \frac{x}{7} = 424,3 \text{ кг; } x = 332 \text{ кг,}$$

де 47 і 53 – відсоток вмісту HNO_3 і H_2O в суміші;

7 – відношення маси HNO_3 до H_2O з реакції утворення HNO_3 .

На утворення кислоти необхідно води:

$$\frac{332}{7} = 47,4 \text{ кг.}$$

Склад конденсату наведено в табл. 7.21.

Таблиця 7.21 – Склад конденсату

Компонент	Кількість	
	кг	% мас.
HNO_3	332,0	47,0
H_2O	$424,3 - 47,4 = 376,9$	53,0
Всього	708,9	100,0

Витрати NO_2 на утворення моногідрату знаходимо з балансу відповідно реакції:

$$\frac{332 \cdot 22,4 \cdot 3}{63 \cdot 2} = 177,1 \text{ нм}^3.$$

Регенерується відповідна кількість NO :

$$\frac{177,1}{3} = 59 \text{ нм}^3.$$

Склад газу на виході з холодильника-конденсатора наведено в табл. 7.22.

Таблиця 7.22 – Склад газу на виході з холодильника-конденсатора

Компонент	Кількість	
	нм ³	кг
NO	85,4 + 59,0 = 144,4	193,4
NO ₂	268 – 177,1 = 90,9	186,7
O ₂	73,6	105,1
N ₂	2499,5	3124,4
H ₂ O	609,3 – 528,0 = 81,3	65,3
Всього	2889,7	3674,9

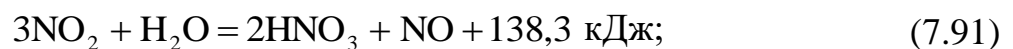
Розрахунок теплового балансу холодильника-конденсатора.

Визначаємо кількість тепла, яке необхідно відвести охолоджуючою водою.

Тепло окиснення NO в трубках холодильника:

$$Q_1 = \frac{46 \cdot 124}{22,4 \cdot 2} = 127,3 \text{ кДж.}$$

Тепло, яке йде на утворення та розведення моногідрату за реакцією:



$$Q_{\text{утв}} = \frac{138,3}{2} \cdot \frac{332}{63} = 364,4 \text{ кДж.}$$

$$Q_{\text{розв}} = 27,17 \cdot \frac{332}{63} = 143,18 \text{ кДж,}$$

де 27,17 – питома теплота розведення, кДж/моль [24].

$$Q_2 = Q_{\text{утв}} + Q_{\text{розв}} = 364,4 + 143,18 = 507,6 \text{ кДж.}$$

Теплота конденсації водяної пари:

$$Q_3 = 424,3 \cdot 2155 = 914366,5 \text{ кДж,}$$

де 2155 кДж/кг – питома теплота конденсації [4].

Тепло, яке виноситься конденсатом нітратної кислоти:

$$Q_4 = 708,9 \cdot 60 \cdot 3,05 = 129728,7 \text{ кДж,}$$

де 3,05 – теплоємність 47 % HNO_3 , кДж/кг град.

Тепло газового потоку, яке необхідно зняти для забезпечення заданої температури газу на виході ($t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$) (теплоємності газового потоку див. [4]):

$$\begin{aligned} Q_5 &= Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вих}} = (176,0 \cdot 1,05 + 455,9 \cdot 0,8 + 138,0 \cdot 0,95 + 3124,4 \cdot 1,09 + 489,6 \cdot 1,8) \cdot 175 - \\ &- (193,4 \cdot 1,0 + 186,7 \cdot 0,79 + 105,1 \cdot 0,9 + 3124,4 \cdot 1,05 + 65,3 \cdot 1,65) \cdot 60 = \\ &= 868528 - 229457 = 639882 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Отже, тепло, яке відводиться водою:

$$\begin{aligned} Q_{\text{відв}} &= Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 127,3 + 507,6 + 914366,5 + 129728,7 + 639882 = \\ &= 1684612,1 \text{ кДж, або } 84230605 \text{ кДж/год.} \end{aligned}$$

Кількість охолоджуючої води за $t = 12 \text{ }^\circ\text{C}$:

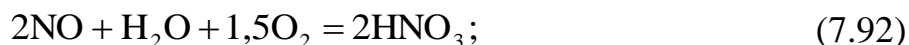
$$\frac{84230605}{12 \cdot 1,65} = 4254071 \text{ кг/год, або } 4254 \text{ м}^3/\text{год.}$$

З метою перевірки зробленого вибору конструкції теплообмінника (достатньої поверхні теплообміну) можна розрахувати поверхню теплообміну за методикою, викладеною у [25].

7.3.5 Розрахунок матеріального балансу за основними потоками всього виробництва нітратної кислоти

Головні завдання даного розрахунку – визначення кількості додаткового повітря, необхідного для процесу кислотоутворення, складу газу після абсорбційної колони і кількості води, потрібної для абсорбції.

Для перетворення азоту оксиду в кислоту треба кисню:



$$353,4 \cdot 0,99 \cdot 1,5 \cdot 0,5 = 262,4 \text{ нм}^3. \quad (7.93)$$

Сумарна кількість кисню, необхідного для хімічної реакції:

$$441,8 + 14,0 + 262,4 = 718,2 \text{ нм}^3.$$

З урахуванням складу повітря, яке ми прийняли, визначаємо кількість азоту, що приходить з киснем повітря:

$$\frac{718,2 \cdot 77,7}{20,7} = 2694,9 \text{ нм}^3.$$

Для забезпечення 2,5 % O₂ у викидному газі потрібно додатково азоту:

$$\frac{77,7 \cdot 2,5}{20,7} = 9,4 \text{ \% об.}$$

Кількість NO_x у викидних газах абсорбції з урахуванням ступеня абсорбції 99 %:

$$353,4 \cdot (1 - 0,99) = 3,5 \text{ нм}^3.$$

Вміст H₂O у викидному газі за температури газу на виході з колони 48 °C і тиску над верхньою тарілкою 0,98 МПа:

$$\frac{0,01138 \cdot 100}{0,98} = 1,16 \text{ \% об.}$$

Кількість викидного газу

$$V = 3,5 + 2694,9 + 0,025 \cdot V + 0,094 \cdot V + 0,0116 \cdot V,$$

$$V = 3103,7 \text{ нм}^3.$$

У газі вміст кисню становить:

$$3103,7 \cdot 0,025 = 77,6 \text{ нм}^3,$$

а води:

$$3103,7 \cdot 0,0116 = 36,0 \text{ нм}^3.$$

Склад викидного газу наведено в табл. 7.23.

Кількість кисню, що забирається з атмосферним повітрям:

$$718,2 + 77,6 = 795,8 \text{ нм}^3.$$

Таблиця 7.23 – Склад викидного газу

Компонент	Кількість	
	нм ³	% об.
NO	3,5	0,11
O ₂	77,6	2,5
N ₂	3103,7 · 0,094 + 2694,9 = 2986,6	96,23
H ₂ O	36,0	1,16
Всього	3103,7	100,0

Кількість азоту, що забирається з атмосферним повітрям:

$$\frac{795,8 \cdot 77,7}{20,7} = 2987,1 \text{ нм}^3.$$

Кількість водяної пари, що забирається з атмосферним повітрям:

$$\frac{795,8 \cdot 1,6}{20,7} = 61,5 \text{ нм}^3.$$

Склад повітря, що забирається з атмосфери наведено в табл. 7.24.

Таблиця 7.24 – Склад повітря, що забирається з атмосфери

Компонент	Кількість	
	нм ³	% об.
O ₂	795,8	20,7
N ₂	2987,1	77,7
H ₂ O	61,5	1,6
Всього	3844,4	100,0

Склад повітря, що подається на продування кислоти (кількість додаткового повітря), визначається як різниця кількості загального повітря і того, що подається до контактного апарата (матеріальний баланс конверсії) і наведений в табл. 7.25.

Кількість води, необхідної для одержання 100 % HNO₃:

$$353,4 \cdot 0,5 = 176,7 \text{ нм}^3.$$

Кількість води, необхідної для одержання 60 % HNO₃:

$$\frac{353,4 - 63 \cdot (100 - 60)}{22,4 \cdot 60 \cdot 18} = 36,8 \text{ кмоль, або } 824,6 \text{ м}^3.$$

Таблиця 7.25 – Склад повітря, що подається на продування кислоти

Компонент	Кількість	
	нм ³	% об.
O ₂	795,8 – 663,4 = 132,4	20,7
N ₂	2987,1 – 2490,2 = 496,9	77,7
H ₂ O	61,5 – 51,3 = 10,2	1,6
Всього	639,5	100,0

З урахуванням вологості викидного газу і реакційної води (утвореної за реакцією окиснення NH₃) в колону слід ввести додатково води:

$$176,7 + 824,6 + 36,0 = 1037,3 \text{ нм}^3.$$

7.3.6 Розрахунок відділення компресії

Для конверсії NH₃ та технологічних потреб необхідне стиснене повітря. З цією метою у схемі передбачений основний компресор, який забезпечує стиснення повітря від 0,094 МПа до 0,4 МПа.

Кількість стисненого повітря становить: N₂ = 2987,1 м³; O₂ = 795,8 м³; H₂O = 61,5 м³; загальна кількість 3844,4 м³ (за t = 20 °C), або 192220 м³/год, або 8581,3 кмоль/год.

Визначимо температуру повітря на виході з компресора за формулою:

$$T_2^B = T_1 \cdot \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{K} \cdot \frac{1}{\eta}}, \quad (7.94)$$

де T₁ – температура газу на вході, T₁ = 273 + 20 = 293 К;

P₁ – тиск на вході; P₁ = 0,094 · 10⁶ Па;

P₂ – тиск газу після стиснення; P₂ = 0,4 · 10⁶ Па;

K – показник адиабати; K = 1,4;

η – адиабатичний коефіцієнт корисної дії; η = 0,8.

Після підстановки числових значень маємо:

$$T_2^B = 293 \cdot \left(\frac{0,4 \cdot 10^6}{0,094 \cdot 10^6} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4} \cdot \frac{1}{0,8}} = 491,4 \text{ °C}.$$

Робота, яку споживає компресор визначається за рівнянням:

$$L^B = 8,31 \cdot V_0 \cdot T_1 \cdot \frac{K}{K-1} \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{K}} - 1 \right] \text{ кДж}, \quad (7.95)$$

де V_0 – кількість стисненого повітря, кмоль/год.

$$L^B = 8,31 \cdot 8581,3 \cdot 293 \cdot \frac{1,4}{1,4-1} \cdot \left[\left(\frac{0,4 \cdot 10^6}{0,094 \cdot 10^6} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1 \right] = 37476212 \text{ кДж}.$$

За внутрішнього ККД = 0,8 і механічного ККД = 0,98 потужність, яку споживає компресор, становить:

$$N^B = \frac{L^B}{3600 \cdot 0,8 \cdot 0,98} = \frac{37476212}{3600 \cdot 0,8 \cdot 0,98} = 13278,1 \text{ кВт}. \quad (7.96)$$

На нітрозний нагнітач надходить нітрозний газ і додаткове повітря (табл. 7.26).

Таблиця 7.26 – Склад газу, що надходить на нітрозний нагнітач

Компонент	Нітрозний газ після холодильника, м ³	Додаткове повітря, м ³	Газ на нагнітач, м ³
NO	144,4	–	144,4
NO ₂	90,9	–	90,9
O ₂	73,6	132,4	206,0
N ₂	2499,5	496,9	2996,4
H ₂ O	81,3	10,2	91,5
Всього	2889,7	639,5	3529,2

Загальну кількість газу на нагнітач можна записати як 176460 м³ /год, або 7877,7 кмоль/год.

Приймаємо: початковий тиск газу $P_1 = 3,6 \cdot 10^5$ Па; кінцевий тиск газу $P_2 = 11,0 \cdot 10^5$ Па; початкова температура $t_n = 60$ °С.

Визначаємо температуру газу після стиснення за формулою (7.94):

$$T_2^H = (273 + 60) \cdot \left(\frac{11,0 \cdot 10^5}{3,6 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4} \cdot \frac{1}{0,8}} = 496,2 \text{ К.}$$

Роботу споживання нітрозного нагнітача розраховуємо за формулою (7.95):

$$L^H = 8,31 \cdot 7877,7 \cdot 333 \cdot \frac{1,4}{1,4-1} \cdot \left[\left(\frac{11,0 \cdot 10^5}{3,6 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1 \right] = 28681211 \text{ кДж.}$$

Потужність на споживання:

$$N^H = \frac{28681211}{3600 \cdot 0,8 \cdot 0,98} = 10162 \text{ кВт.}$$

Загальна потужність споживання відділення компресії (стиснення газу):

$$N = N^B + N^H = 13278,1 + 10162 = 23440,1 \text{ кВт.}$$

7.3.7 Розрахунок ректора каталітичного очищення

Основне завдання розрахунку – визначення складу та температури газу після очищення. Склад викидного газу на виході з абсорбційної колони наведено в табл. 7.23. Температура викидного газу на вході в реактор становить 480 °С.

Приймаємо співвідношення $\text{CH}_4 \div \text{O}_2 = 0,48$. Тоді кількість метану у газі:

$$77,6 \cdot 0,48 = 37,25 \text{ м}^3.$$

Кількість природного газу з вмістом метану в ньому 92,73 %:

$$\frac{37,25}{0,9273} = 40,17 \text{ м}^3.$$

Склад природного газу за $t = 20$ °С наведено в табл. 7.27.

Таблиця 7.27 – Склад природного газу за $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

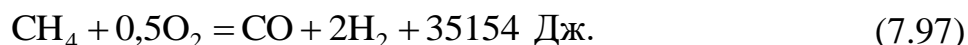
Компонент	Кількість	
	нм ³	% об.
CH ₄	37,25	92,73
C ₂ H ₆	2,07	5,15
C ₃ H ₈	0,16	0,396
C ₄ H ₁₀	0,08	0,198
C ₅ H ₁₂	0,07	0,176
CO ₂	0,09	0,22
N ₂	0,45	1,12
Всього	40,17	100,00

Склад газу на вході в реактор наведено в табл. 7.28.

Таблиця 7.28 – Склад газу на вході в реактор

Компонент	Кількість	
	нм ³	% об.
NO	3,5	0,1113
O ₂	77,6	2,4683
N ₂	2987,05	95,0119
H ₂ O	36,0	1,1451
CH ₄	37,25	1,1848
C ₂ H ₆	2,07	0,0658
C ₃ H ₈	0,16	0,0051
C ₄ H ₁₀	0,08	0,0026
C ₅ H ₁₂	0,07	0,0022
CO ₂	0,09	0,0029
Всього	3143,87	100,00

Реакція окиснення метану:



За даною реакцією визначаємо кількість реагентів і продуктів реакції. Кількість кисню, витраченого за реакцією:

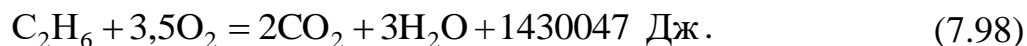
$$37,25 \cdot 0,5 = 18,63 \text{ нм}^3.$$

Утворилось відповідно: CO – 37,25 нм³; H₂ – 37,25 · 2 = 74,50 нм³.

Кількість тепла, одержаного від даної реакції:

$$Q_1 = \frac{37,25 \cdot 35154}{22,4} = 58459,2 \text{ кДж.}$$

Реакції горіння етану:

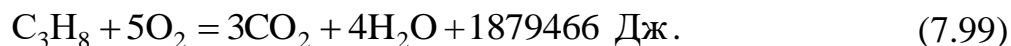


За даною реакцією витрачається $\text{C}_2\text{H}_6 - 2,07 \text{ нм}^3$; $\text{O}_2 - 2,07 \cdot 3,5 = 7,25 \text{ нм}^3$
та утворюється $\text{CO}_2 - 2,07 \cdot 2 = 4,14 \text{ нм}^3$; $\text{H}_2\text{O} - 2,07 \cdot 3 = 6,21 \text{ нм}^3$.

Кількість тепла, одержаного від даної реакції:

$$Q_2 = \frac{2,07 \cdot 1430047}{22,4} = 132151,7 \text{ кДж.}$$

Реакції горіння пропану:

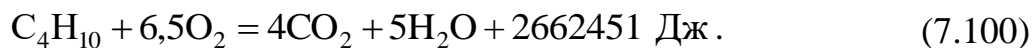


За даною реакцією витрачається $\text{C}_3\text{H}_8 - 0,16 \text{ нм}^3$; $\text{O}_2 - 0,16 \cdot 5 = 0,8 \text{ нм}^3$ та
утворюється $\text{CO}_2 - 0,16 \cdot 3 = 0,48 \text{ нм}^3$; $\text{H}_2\text{O} - 0,16 \cdot 4 = 0,64 \text{ нм}^3$.

Кількість тепла, одержаного від даної реакції:

$$Q_3 = \frac{0,16 \cdot 1879466}{22,4} = 13424,8 \text{ кДж.}$$

Реакції горіння бутану:

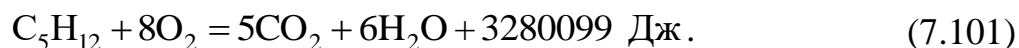


За даною реакцією витрачається $\text{C}_4\text{H}_{10} - 0,08 \text{ нм}^3$; $\text{O}_2 - 0,08 \cdot 6,5 = 0,52 \text{ нм}^3$
та утворюється $\text{CO}_2 - 0,08 \cdot 4 = 0,32 \text{ нм}^3$; $\text{H}_2\text{O} - 0,08 \cdot 5 = 0,4 \text{ нм}^3$.

Кількість тепла, одержаного від даної реакції:

$$Q_4 = \frac{0,08 \cdot 2662451}{22,4} = 9508,8 \text{ кДж.}$$

Реакції горіння пентану:

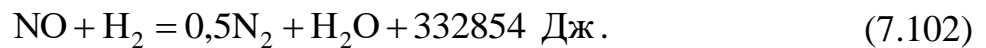


За даною реакцією витрачається $C_5H_{12} - 0,07 \text{ нм}^3$; $O_2 - 0,07 \cdot 8 = 0,56 \text{ нм}^3$
та утворюється $CO_2 - 0,07 \cdot 5 = 0,35 \text{ нм}^3$; $H_2O - 0,07 \cdot 6 = 0,42 \text{ нм}^3$.

Кількість тепла, одержаного від даної реакції:

$$Q_5 = \frac{0,07 \cdot 3280099}{22,4} = 10250,3 \text{ кДж.}$$

Розраховуємо відновлення азоту (II) оксиду (вважаємо, що NO_2 у газі відсутній) за реакцією:



Приймаємо ступінь очищення 93 %. За даною реакцією витрачається $NO - 3,5 \cdot 0,93 = 3,26 \text{ нм}^3$; $H_2 - 3,26 \text{ нм}^3$ та утворюється $N_2 - 3,26 \cdot 0,5 = 1,63 \text{ нм}^3$; $H_2O - 3,26 \text{ нм}^3$.

Кількість тепла, одержаного від даної реакції:

$$Q_6 = \frac{3,26 \cdot 332854}{22,4} = 48442 \text{ кДж.}$$

Розраховуємо очищення від CO за реакцією:



Ступінь очистки від CO приймаємо 85 %. За даною реакцією витрачається $CO - 37,25 \cdot 0,85 = 31,66 \text{ нм}^3$; $O_2 - 31,66 \cdot 0,5 = 15,83 \text{ нм}^3$ та утворюється $CO_2 - 31,66 \text{ нм}^3$.

Кількість тепла, одержаного від даної реакції:

$$Q_7 = \frac{31,66 \cdot 285339}{22,4} = 403296,1 \text{ кДж.}$$

Окиснення водню перебігає за реакцією:



Ступінь окиснення водню приймаємо 90 %. За даною реакцією витрачається $H_2 - (74,5 - 3,26) \cdot 0,9 = 64,12 \text{ нм}^3$; $O_2 - 64,12 \cdot 0,5 = 32,06 \text{ нм}^3$ та утворюється $H_2O - 64,12 \text{ нм}^3$.

Кількість тепла, одержаного від даної реакції:

$$Q_8 = \frac{64,12 \cdot 242349}{22,4} = 693724 \text{ кДж.}$$

Сумарна кількість O_2 , витраченого за реакціями:

$$18,63 + 7,25 + 0,8 + 0,52 + 0,56 + 15,83 + 32,06 = 76,65 \text{ нм}^3.$$

Сумарна кількість H_2O , утвореної за реакціями:

$$6,21 + 0,64 + 0,4 + 0,42 + 3,26 + 64,12 = 75,05 \text{ нм}^3.$$

Сумарна кількість CO_2 , утвореного за реакціями:

$$4,14 + 0,48 + 0,32 + 0,35 + 31,66 = 36,95 \text{ нм}^3.$$

Склад очищених газів на виході з реактора каталітичного очищення наведено в табл. 7.29.

Таблиця 7.29 – Склад газу на виході з реактора

Компонент	Кількість	
	нм ³	% об.
NO	$3,5 - 3,26 = 0,24$	0,0076
O_2	$77,6 - 76,65 = 0,95$	0,0302
N_2	$2987,05 + 1,63 = 2988,68$	94,8586
H_2O	$36 + 75,05 = 111,05$	3,5246
CO	$37,25 - 31,66 = 5,59$	0,1774
H_2	$74,5 - 3,26 - 64,12 = 7,12$	0,2260
CO_2	$0,09 + 36,95 = 37,04$	1,1756
Всього	3150,67	100,00

Сумарне тепло реакції:

$$Q_P = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8; \quad (7.105)$$

$$Q_P = 58459,2 + 132151,7 + 13424,8 + 9508,8 + 10250,3 + 48442 + 403296,1 + 693724 = 1369256,9 \text{ кДж.}$$

Кількість викидного газу, що подається на очищення дорівнює $3103,7 \text{ нм}^3$, або $3879,6 \text{ кг}$ (за густини газу $\sim 1,25 \text{ кг/м}^3$), $t = 480 \text{ }^\circ\text{C}$; $i = 509 \text{ кДж/кг}$.

Кількість природного газу становить 40,17 нм³, або 30,9 кг, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$;
 $i = 221,2 \text{ кДж/кг}$.

Тоді ентальпія газу на вході в реактор:

$$i = \frac{3879,6 \cdot 509 + 30,9 \cdot 221,2}{3879,6 + 30,9} = 506,8 \text{ кДж/кг.}$$

$$Q_{\text{газу}} = 3879,6 \cdot 509 + 30,9 \cdot 221,2 = 2032451,48 \text{ кДж.}$$

Загальний прихід тепла до реактора:

$$Q = Q_{\text{газу}} + Q_p = 2032451,48 + 1369256,9 = 3401708,38 \text{ кДж.}$$

Ентальпія реакційних газів з урахуванням 1 % втрат тепла в навколишнє середовище:

$$\frac{3401708,38 \cdot 0,99}{3939} = 855 \text{ кДж/кг.}$$

Цій ентальпії відповідає температура газу $\sim 760 \text{ }^\circ\text{C}$.

7.3.8 Розрахунок відділення рекуперації енергії

Враховуючи розглянуте вище відділення каталітичного очищення, загальна кількість газу, що надходить до турбіни, становитиме 3150,57 м³, а його температура буде 760 °C.

Визначаємо температуру газу після розширення в турбіні високого тиску:

$$T_1 = (273 + 760) \cdot \left(\frac{4,05 \cdot 10^5}{9,5 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4} \cdot \frac{1}{0,8}} = 762 \text{ К, або } 480 \text{ }^\circ\text{C.}$$

У турбіні низького тиску:

$$T_1 = (273 + 483) \cdot \left(\frac{1,05 \cdot 10^5}{4 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4} \cdot \frac{1}{0,8}} = 469 \text{ К, або } 196 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Визначаємо тепло, що надходить з вихлопним газом:

$$\Delta Q_p = Q'_p - Q''_p = \frac{3150,57 \cdot 30,7 \cdot 760}{22,4} - \frac{3150,57 \cdot 29,8 \cdot 196}{22,4} = 2460145 \text{ кДж,}$$

або 123007250 кДж/год,

де Q'_p – тепло до розширення;

Q''_p – тепло після розширення.

Потужність газової турбіни за механічного ККД 0,98 становить:

$$\frac{123007250 \cdot 0,98}{3600} = 33485,3 \text{ кВт.}$$

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Технология связанного азота / [В. И. Атрощенко, А. М. Алексеев, А.П. Засорин и др.]; под ред. акад. В. И. Атрощенко. — К.: Вища школа, 1985. — 327с.
2. Технологія зв'язаного азоту: підруч. для студентів вищих навч. закл. / [Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О.Я. ЛОБОЙКО, Г.І. ГРИНЬ та ін.]. — Х.: НТУ "ХП", 2007. — 536 с.
3. 36. Технологія зв'язаного азоту. Навчальний посібник. / В.Я. Кожухар, Л.М. Ерайзер, В.В. Брем, Ю.М. Єпутатов, Л.В. Іванченко, С.П. Буга. с Одеса: "Сілекс-прінт", 2013
4. Пархоменко В.Д. Технология плазмохимических производств. / Пархоменко В.Д., Цыбулев П.Н., Краснокутский Ю.И. – К.: Вища школа, 1991. – 255 с.
5. Справочник азотчика. Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. / [Караваяев М.М., Чернышев А.К., Ильченко А.Р. и др.]; под ред. Е.Я. Мельникова. – [2-е изд. перераб.]. – М.: Химия, 1986 г. – 512 с.
6. Синтез аммиака. / [Дмитренко Л.Д., Рабина П.Б., Соколинский Ю.А. и др.]; под ред. Л.А. Кузнецова. – М.: Химия, 1982. – 296 с.
7. Производство технологических газов для синтеза аммиака и метанола из углеводных газов. / [А.Г. Лейбиш, В.П. Семенов, Л.С. Казановский и др.]; под ред. А.Г. Лейбиша – М.: Химия, 1971. – 286 с.
8. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / [М. Бонне, Н.Д. Заичко, М.М. Караваяев и др.]; под ред. проф. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1985. – 400 с.
9. Производство аммиака. / под ред. В.П. Семенова – М.: Химия, 1985. – 385 с.
10. Очистка технологических газов. / под ред. Т.А. Семенової и И.А. Лейтеса – М.: Химия, 1987. – 392 с.
11. Архаров А.М. Криогенные системы. / Архаров А.М., Микулин И.Э. – М.: Машиностроение, 1987. – 423 с.
12. Горбачов А.К. Технічна електрохімія. / за ред. проф. Б.І. Байрачного. –Х.: ВАТ Видавництво "Прапор", 2002. – 254 с.
13. Загальна хімічна технологія: [підруч. для студентів вищих навч. закл.] / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. – Львів: Національний університет "Львівська політехніка", 2005. – 552 с.
14. Хімічні технології і хімічна промисловість України: [матер. Верховної Ради України / під ред. І.Р. Юхновського] – К.: 1998. – 171 с.
15. Кутепов А.М. Общая химическая технология: учебник для техн. вузов / Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г.: – [2-ое изд., испр. и доп.]. – М.: Высшая школа, 1990. – 520 с.

16. Бесков В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учебник для вузов / Бесков В.С., Сафронов В.С. – М.: Химия, 1999. – 542 с.
17. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений / Позин М.Е. – Л.: Химия, 1983. – 336 с.
18. Расчеты по технологии неорганических веществ / [Позин М.Е., Копылев Б.А., Бельченко Г.В. и др.]; под ред. проф. М.Е. Позина. – [2-е изд. перераб.] – Л.: Химия, 1977. – 496 с.
19. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв: підруч. для студентів вищих навч. закл. / [Лобойко О.Я., ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л., Слабун І.О. та ін.]. за ред. проф. О.Я. Лобойка і проф. Л.Л.ТОВАЖНЯНСЬКОГО. – Х.: НТУ "ХПІ", 2001. – 512 с.
20. Краткий справочник физико-химических величин. /Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой – [8-ое изд., перераб.]. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
21. Лацинский А.А. Конструирование сварных химических аппаратов: Справочник. – Л.: Машиностроение, 1981. – 382 с.
22. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
23. Методы расчетов в технологии связанного азота. 2-е изд. перераб. и доп. / Под ред. В.И. Атрощенко. – Киев: Вища школа, 1978. – 312 с.
24. Степанов А.В. Получение водорода и водородсодержащих газов. – К: "Наукова думка", 1982. – с. 310.
25. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты. – М.: Химия, 1970. – 496 с.
26. Павлов К.Ф., Романков П.Г. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия, 1970. – 623 с.
27. Технологія аміаку. Навчальний посібник / Янковський М.А., Демиденко І.М., Мельников Б.І., Лобойко О.Я., Корона Г.М. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2004. – 300 с.