

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ. БІОТЕХНОЛОГІЇ ТА БІОІНЖЕНЕРІЯ. ЕКОЛОГІЯ

УДК 66.03

DOI 10.31319/2519-2884.36.2020.21

ІВАНЧЕНКО А.В., к.т.н., доцент

ПАСС О.В., аспірант

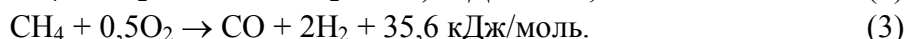
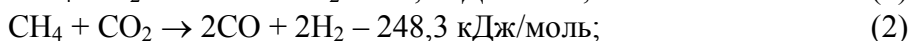
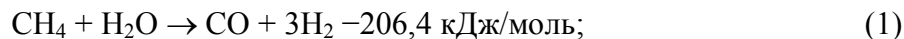
Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБУ ОПТИМІЗАЦІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ КОНВЕРСІЇ КАРБОН(II) ОКСИДУ НА АГРЕГАТІ СИНТЕЗУ АМОНІАКУ

Вступ. Амоніак та його сполуки широко використовуються в усіх областях діяльності людини і, в першу чергу, у виробництві мінеральних добрив та синтезу таких важливих полімерних матеріалів, як поліаміди, поліуретани та ін. [1].

Основні промислові виробництва з випуску амоніаку створені у вигляді великотоннажних енерготехнологічних агрегатів проектною потужністю 1360-1420 т/добу [2]. Більшість із них побудовані у 80-х роках минулого сторіччя і без оптимізації технології та модернізації існуючих виробництв у зв'язку з підвищенням цін на сировину собівартість амоніаку значно зростає.

У виробництві амоніаку в процесі парогазової (первинної) та пароповітряної (вторинної) конверсії метану за реакціями (1)-(3) одержують побічний продукт карбон(II) оксид [3], який є отрутою для каталізатора колони синтезу. Контактні отрути адсорбуються на каталізаторі, утворюючи мономолекулярний шар, що блокує його поверхню, внаслідок чого вона стає недоступною для реагуючих газів.



За проектом розробника перед стадією очищення газу від CO_2 передбачена двоступенева конверсія CO водяною парою у вуглекислий газ та Гідроген. Процес протікає за реакцією (4) на цинк-мідному каталізаторі:

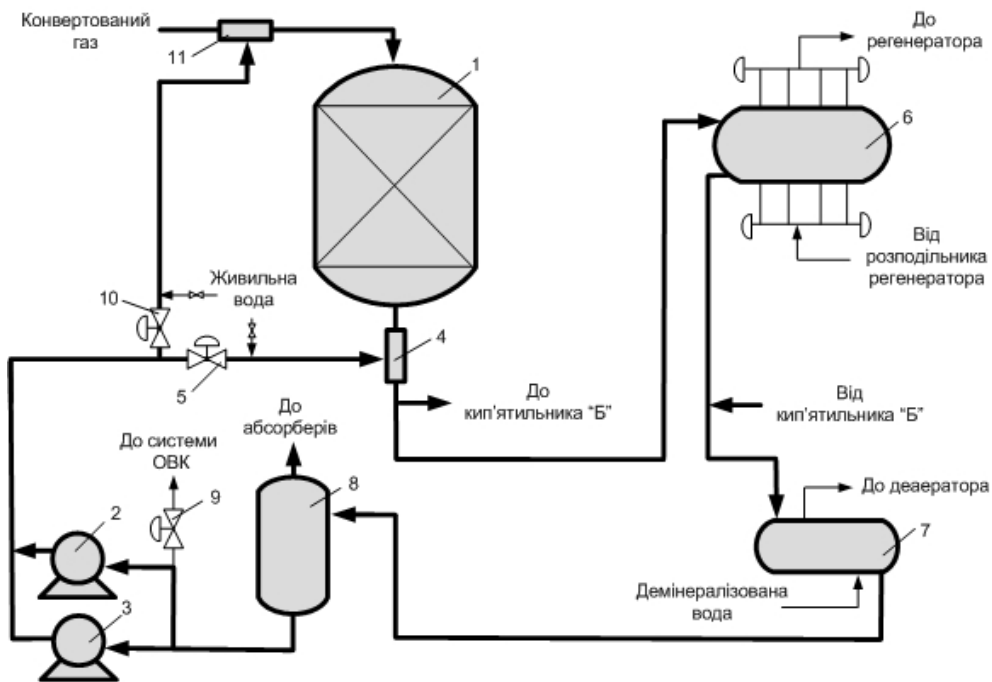


Вища температура конверсії збільшує швидкість реакції, проте негативно впливає на термін служби каталізатора. Оптимізація роботи каталізаторів є одним із найважливіших питань удосконалення виробництва амоніаку.

Постановка задачі. Метою даної роботи є дослідження способу подовження терміну служби каталізатора низькотемпературного конвертора (НТК) карбон(II) оксиду на агрегаті синтезу амоніаку за рахунок повернення частини газового конденсату на впорскування перед конвертором.

На рис.1 представлено загальну схему низькотемпературної конверсії CO на агрегаті синтезу амоніаку, подальшого охолодження конвертованого газу та відділення залишкової вологи.

За проектом розробника конвертований газ з об'ємною долею CO близько 2% при тиску 2,95 МПа надходить у низькотемпературний конвертор карбон(II) оксиду 1 [3]. Температура газу на вході в конвертор встановлюється в залежності від активності каталізатора та регулюється за рахунок перепускання частини газового потоку, минаючи котел-утилізатор, який встановлено перед конвертором.



- 1 – низькотемпературний конвертор карбон(II) оксиду;
2, 3 – насоси газового конденсату; 4, 11 – форсунки;
5, 10 – клапани подачі газового конденсату; 6 – кип'ятильник регенератора;
7 – теплообмінник; 8 – газовий сепаратор; 9 – регулятор рівня в сепараторі

Рисунок 1 – Схема низькотемпературної конверсії карбон(II) оксиду на агрегаті синтезу амоніаку

При роботі на свіжому каталізаторі температура на вході в конвертор підтримується на рівні 478 К.

У низькотемпературному конверторі, заповненому цинк-мідним каталізатором, відбувається конверсія карбон (II) оксиду з водяною парою. Об'ємна частка CO після конвертора зменшується до 0,25%, а температура газу підвищується до 497 К.

Після конверсії газ піддається охолодженню до температури 453 К шляхом впорскування газового конденсату насосами 2 і 3 через вмонтовану в газопровід форсунку 4 [4]. Витрата конденсату регулюється клапаном 5 відповідно до показників реєстратора температури. У пусковий період при відсутності конденсату для охолодження газу подається живильна вода.

Далі конвертований газ надходить в кип'ятильники регенераторів 6, де тепло газу передається розчину «Карсол». Газ при цьому охолоджується до температури 397 К.

Подальше охолодження газу до температури 357 К відбувається в теплообміннику 7, де підігрівається демінералізована вода, що поступає в деаератор.

Конвертований газ із сепаратора 8 надходить в нижні частини абсорберів. Газовий конденсат, відділений в сепараторі, повертається на впорскування перед кип'ятильниками регенераторів, а його надлишок через клапан регулятора рівня 9 направляється в систему очищення відпарного конденсату (ОВК).

У даній роботі запропоновано вдосконалити існуючу схему низькотемпературної конверсії карбон(II) оксиду шляхом повернення частини конденсату від насосів 2 і 3 на впорскування перед низькотемпературним конвертором, що знизить вміст залишкового CO та дозволить вести процес конверсії при більш низькій температурі для подовження терміну служби каталізатора.

Регулювання витрати конденсату на впорскування здійснюється автоматично клапаном 10 на форсунку 11 у залежності від показань температури газу на вході в конвертор.

Також запропоновано передбачити лінію для впорскування живильної води в пусковий період в умовах відсутності газового конденсату.

Результати роботи. Дослідження проведено на хімічному підприємстві «ДНПРОАЗОТ» у м. Кам'янському в цеху синтезу амоніаку №1Б на установці потужністю 1500 т рідкого NH_3 на добу.

Експеримент з переходу на регулювання температури газу на вході в конвертор за рахунок впорскування газового конденсату здійснено при навантаженні на первинний риформінг 40000 $\text{м}^3/\text{год}$ на 3,9 МПа.

Виробничі дослідження процесу оптимізації роботи каталізатора низькотемпературної конверсії CO полягали у наступному: на початку експерименту, відкриваючи клапан перепускання газу і минаючи котел-утилізатор, з 5% до 25% збільшували температуру газу перед форсункою та на вході в НТК.

Паралельно відкривали клапан подачі газового конденсату на форсунку перед НТК з 0% до 38%. Зниження температури сприяло зменшенню швидкості реакції, проте вміст більшої кількості конденсату знижує об'ємну частку CO. Ефект зменшення концентрації карбон(II) оксиду відбувався до досягнення показника витрати конденсату 4,2 т/год.

В процесі переходу на регулювання температури газу на вході в конвертор за рахунок впорскування конденсату зменшено витрату пари середнього тиску (3,8 МПа) в реактор вторинного риформінгу з 8,6 т/год до 8 т/год.

Після виконаних технологічних операцій клапан подачі конденсату перед НТК встановлювали в автоматичний режим для підтримки постійної температури перед конвертором (488 К).

У табл.1 представлено вплив впорскування газового конденсату перед НТК на технологічні параметри процесу конверсії CO та подальшого охолодження конвертованого газу.

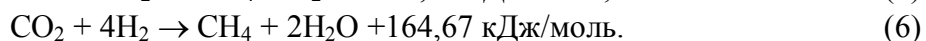
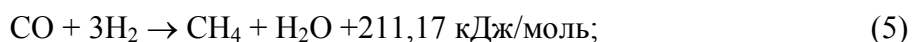
Таблиця 1 – Вплив впорскування конденсату перед НТК на технологічні параметри процесу конверсії CO та подальшого охолодження конвертованого газу

Параметр	До переходу	Після переходу
Тиск газу перед НТК, МПа	2,95	2,95
Витрата пари на вторинний риформінг, т/год	8,6	8
Температура газу до впорскування, К	493	516
Температура газу перед НТК, К	493	488
Температура газу після НТК, К	502	497
Об'ємна частка CO після НТК, %	0,25	0,24
Ступінь відкриття клапана перепускання газу, %	5	25
Ступінь відкриття клапана впорскування конденсату, %	0	38
Витрата конденсату на впорскування, т/год	0	4,2
Температура газу перед кип'ятильниками, К	453	453
Температура газу після кип'ятильників, К	398	398
Температура газу після теплообмінника, К	357	357

У результаті виконаного переходу температура на вході та виході з конвертора знизилась на 5 градусів, що призводить до збільшення терміну служби каталізатора. При цьому масова частка CO на виході з НТК зменшилась з 0,25 до 0,24%.

Температуру конвертованого газу перед кип'ятильниками регенераторів встановлено на попередній рівень за рахунок зниження витрати газового конденсату на впорскування перед ними.

За проектом розробника після очищення газової суміші від вуглекислого газу видалення залишків кисневмісних сполук (CO і CO₂) проводиться шляхом гідрування їх в метан і воду за реакціями (5)-(6):



Процес синтезу амоніаку є циркуляційним [5]. Синтез-газ, що не прореагував в колоні синтезу амоніаку, та неконденсований амоніак змішуються із свіжою сумішшю та повертаються у колону синтезу. За такої схеми досягається повний вихід продукту, проте в системі накопичуються інертні гази (метан, аргон), для видалення яких частина циркуляційного газу після первинного амоніачного сепаратора виводиться з системи на установку виділення Гідрогену, забезпечуючи постійну масову частку інертних газів.

Вплив впорскування конденсату перед НТК на витрату продувальних газів на установку виділення Гідрогену представлено у табл.2.

Таблиця 2 – Вплив впорскування конденсату перед НТК на витрату продувальних газів на установку виділення Гідрогену

Параметр	До переходу	Після переходу
Масова частка метану після колони синтезу, %	6,6	6,6
Витрата продувальних газів з гідрогенної установки, м ³ /год	6000	5800
Тиск у колоні синтезу амоніаку, МПа	23,25	23,25

Зниження масової частки CO в результаті експерименту призвело до зменшення концентрації метану після колони синтезу амоніаку. Менший вміст інертів в системі знижує тиск газу в колоні синтезу. Під час експерименту для підтримки тиску та масової частки метану зменшено витрату продувальних газів з 6000 м³/год. до 5800 м³/год.

Зниження навантаження на установку виділення Гідрогену дає можливість за необхідності збільшити навантаження на первинний риформінг.

Висновки. Експериментально встановлено, що використання способу регулювання температури газу на вході в низькотемпературний конвертор карбон(II) оксиду за рахунок впорскування газового конденсату дозволяє зменшити витрату пари середнього тиску в реактор вторинного риформінгу на 0,6 т/год., що економить витрату паливного газу на виробництво пари пусковим котлом.

У результаті виконаного переходу відбулось зниження температури на вході та виході з конвертора на 5 К. При цьому масова частка CO на виході з НТК зменшилась з 0,25% до 0,24%. Нижча температура конверсії подовжує термін служби каталізатора.

Також, зниження концентрації карбон(II) оксиду призвело до зменшення масової частки інертів в системі синтезу, що надало можливість знизити витрату продувальних газів на установку виділення Гідрогену. В свою чергу, це дозволяє підвищити навантаження на агрегат за природним газом та, відповідно, вихід амоніаку.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кузнецов Л.Д. Синтез аммиака. Москва: Химия, 1982. 296с.
2. Сосна М.Х., Голдобина М.А. Современное состояние и перспективы развития производства аммиака в России. *Химические технологи и продукты*, 2018. № 4. С.17-21.

3. Мещеряков Г.В., Комиссаров Ю.А. Конверсия природного газа для совместных производств метанол-водород, метанол-аммиак. *Вестник МИТХТ*, 2011. т. 6. № 4. С.72-76.
4. Инструкция по рабочему месту аппаратчика конверсии 6 разряда. АО «ДНЕПРАЗОТ». Каменское, 2017. 173с.
5. Инструкция по рабочему месту аппаратчика очистки газа 6 разряда. АО «ДНЕПРАЗОТ». Каменское, 2017. 105с.
6. Инструкция по рабочему месту аппаратчика синтеза 6 разряда. АО «ДНЕПРАЗОТ». Каменское, 2017. 99с.

Надійшла до редколегії 10.03.2020.

УДК 66.074:66.097

DOI 10.31319/2519-2884.36.2020.22

БЄЛОКОНЬ К.В., к.т.н., доцент
МАНІДІНА Є.А., к.т.н., доцент
ТРОЇЦЬКА О.О., к.б.н., доцент
РИЖКОВ В.Г., к.т.н., доцент

Запорізький національний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИРОДИ КАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ СИСТЕМИ Ni-AL В РЕАКЦІЯХ ОКИСНЕННЯ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ І ВУГЛЕВОДНІВ

Вступ. З великої кількості проблем охорони навколишнього середовища захист повітряного басейну від викидів промислових установок є однією з найбільш складних і актуальних. Найбільш поширеними забруднюючими речовинами, які надходять в атмосферне повітря від промислових установок, є оксид вуглецю (СО) та вуглеводні (C_mH_n). Викиди СО та C_mH_n утворюються при випалюванні вогнетривів, графітуванні електродів в агломераційному і коксохімічному виробництвах.

Одним із перспективних напрямків знешкодження СО та C_mH_n є каталітичний метод. У даний час для проведення каталітичних процесів використовують такі благородні метали, як платина, родій і паладій. Як правило, дані метали наносяться на підкладки з діоксиду алюмінію різними методами, які є екологічно шкідливими та небезпечними [1]. Однак для багатьох каталітичних реакцій можливе використання більш дешевих матеріалів і методів їх отримання. До них можна віднести каталізатори на основі інтерметалідів системи „нікель-алюміній” зі структурою Ренея (структура Ренея утворюється в результаті вилуговування алюмінію з інтерметаліду, в якому залишається тільки нікель, що має розгалужену структуру) [2]. У зв'язку з цим актуальним є дослідження природи каталітичної активності інтерметалідів системи Ni-Al в реакціях окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів.

Постановка задачі. Метою роботи є детальне дослідження природи каталітичної активності та структури інтерметалідів системи Ni-Al в реакціях окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів та визначення оптимального фазового складу для підвищення їх ефективності при легуванні добавками перехідних або неперехідних металів.

Методика проведення досліджень. У якості вихідних компонентів використовували порошки нікелю та алюмінію. Дисперсність порошків становила 100-150 мкм. Схема приготування шихти включала дозування, змішування, заповнення форми, пре-