НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

ІМ. ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”

Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології

До захисту допущено

В. о. завідувача кафедри

_____ /Н.М. Толстопалова

“___”_____201__р.

Дипломна робота

освітньо-кваліфікаційного рівня “спеціаліст”

з спеціальності 7.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин

на тему: Алгоритми і програми розрахунків виробництва технологічного газу

Виконала: студентка 6 курсу, групи ХН -51с

__Єрастова Ірина Василівна____ _____

(прізвище, ім’я, по батькові) (підпис)

Керівник _к.т.н., доц. Концевой А. Л. _____ _____

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультанти:

розрахунки на ПК к.т.н., ст. вик. Концевой С. А. _____
(назва розділу) (вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали) (підпис)

економіко-організаційні рішення к.т.н., доц. Підлісна О.А. _____
(назва розділу) (вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали) (підпис)

охорона праці к.т.н., доц. Полукаров Ю.О. _____
(назва розділу) (вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали) (підпис)

нормоконтроль к.х.н, доц. Супрунчук В.І, _____
(назва розділу) (вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали) (підпис)

Рецензент _____ _____
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ - 2017 року

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

Факультет хіміко-технологічний

(повна назва)

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології_____

(повна назва)

Освітньо-кваліфікаційний рівень спеціаліст

(назва ОКР)

Напрям підготовки 6.051301 Хімічна технологія

(код і назва)

Спеціальність 7.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин

(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В. о. завідувача кафедри

_____ Н .М. Толстопалова

(підпис) (ініціали, прізвище)

«___»_____201__ р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студенту

_____Єрастовій Ірині Василівні_____

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту:

_____

_____

керівник роботи: к.т.н., доц. Концевой А. Л._____

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «___»_____ 201__ р. №_____

2. Строк подання студентом роботи «___»_____2017 р.

3. Вихідні дані до проекту:

_____

_____.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік завдань, які потрібно розробити): а) основна частина: розглянути фізико-хімічні основи процесів очищення природного газу від сполук сірки, конверсії природного газу та CO, очищення технологічного газу від CO_2 та тонкого очищення від оксидів карбону; розглянути технологічну схему виробництва технологічного газу; розробити алгоритми матеріальних, теплових та конструктивних розрахунків апаратів технологічної схеми; алгоритм реалізувати в середовищі Microsoft Excel;

б) економіко-організаційна частина: розрахувати собівартість виконання дипломної роботи; розрахувати очікуваний економічний ефект;

в) охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях: виявлення та аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників в комп'ютерному класі кафедри ТНР та ЗХТ; заходи щодо охорони праці.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень):_____
_____
_____
_____

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розрахунки на ПК	ст. вик. Концевой С. А.		
Економіко-організаційні розрахунки	доц. Підлісна О. А.		
Охорона праці	доц. Полукаров Ю. О.		
Нормоконтроль	доц. Супрунчук В. І.		

7. Дата видачі завдання: «27» жовтня 2016р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	2	3	4
1.	Одержання завдання		
2.	Ознайомлення і обробка літератури		
3.	Розроблення алгоритму розрахунку виробництва технологічного газу та програмна реалізація даного алгоритму в середовищі Microsoft Excel		

4.	Виконання економіко-організаційних розрахунків		
5.	Виконання розділу «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях»		
6.	Розроблення алгоритму розрахунку очищення природного газу від сірковмісних сполук та програмна реалізація даного алгоритму в середовищі Microsoft Excel		
7.	Розроблення алгоритму розрахунку конверсії природного газу та програмна реалізація даного алгоритму в середовищі Microsoft Excel		
8.	Розроблення алгоритму розрахунку конверсії оксиду карбону (II) та програмна реалізація даного алгоритму в середовищі Microsoft Excel		

1	2	3	4
9.	Розроблення алгоритму розрахунку очищення технологічного газу від CO_2 та програмна реалізація даного алгоритму в середовищі Microsoft Excel		
10.	Розроблення алгоритму розрахунку тонкого очищення технологічного газу від оксидів карбону та програмна реалізація даного алгоритму в середовищі Microsoft Excel		
13.	Обробка результатів машинного експерименту та їх аналіз		
14.	Оформлення пояснювальної записки		
15	Розроблення електронної презентації		
16.	Попередній захист		

Студент _____ І. В. Єрастова

(підпис) (ініціали, прізвище)

Керівник роботи _____ А. Л. Концевой

(підпис) (ініціали, прізвище)

Реферат

Пояснювальна записка: 179 стор., 16 рис., 90 табл., 14 бібл.

Об’єкт дослідження – процеси очищення та конверсії газу у виробництві аміаку.

Предмет дослідження – технологія виробництва технологічного газу для синтезу аміаку та алгоритми розрахунків виробництва у середовищі Excel.

Ціль дослідження – вивчення фізико-хімічних основ і методик проведення матеріальних, теплових і конструктивних розрахунків стадій очищення природного газу від сірковмісних сполук, парової і пароповітряної конверсії природного газу, двоступінчастої конверсії оксиду карбону (II), очистка газу від оксиду карбону (IV) розчином моноетаноламіну, очистка газу від оксиду карбону (IV) активованим розчином поташу та очистка газу від оксидів карбону (II) і (IV) метануванням у виробництві технологічного газу для синтезу аміаку; освоєння методів розрахунків в середовищі Excel стосовно розрахунків даного виробництва.

Метод дослідження – комп’ютерний експеримент, що полягає у розробці та аналізі алгоритмів і програм розрахунку процесів у виробництві технологічного газу для синтезу аміаку.

У ході виконання роботи проведені адаптація, виправлення і доповнення алгоритмів розрахунків виробництва.

ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ГАЗ, МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС, ТЕПЛОВИЙ БАЛАНС, КОНВЕРСІЯ ПРИРОДНОГО ГАЗУ, КОНВЕРСІЯ ОКСИДУ КАРБОНУ (II), ОЧИЩЕННЯ ГАЗУ ВІД ОКСИДІВ КАРБОНУ, МЕТАНУВАННЯ, МОНОЕТАНОЛАМІН, ПОТАШ, АЗОТОВОДНЕВА СУМІШ.

Реферат

Пояснительная записка: 179 с., 16 рис., 90 табл., 14 источников.

Объект исследования – технология производства технологического газа для синтеза аммиака.

Предмет исследования – технология производства технологического газа для синтеза аммиака и алгоритмы расчетов производства в среде Excel.

Цель исследования – изучение физико-химических основ и методик проведения материальных, тепловых и конструктивных расчетов стадий очистки природного газа от серосодержащих соединений, паровой и паровоздушной конверсии природного газа, двухступенчатой конверсии оксида углерода (II), очистки газа от оксида углерода (IV) раствором моноэтаноламина, очистки газа от оксида углерода (IV) активированным раствором поташа и очистки газа от оксидов углерода (II) и (IV) метанированием в производстве технологического газа для синтеза аммиака; Освоение методов расчетов в среде Excel отношении расчетов данного производства.

Метод исследования – компьютерный эксперимент, заключающийся в разработке и анализе алгоритмов и программ расчета процессов в производстве технологического газа для синтеза аммиака.

В ходе выполнен работы проведены адаптация, исправления и дополнения алгоритмов расчетов производства.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ГАЗ, МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС, ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС, КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА, КОНВЕРСИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА (II), ОЧИСТКА ГАЗА ОТ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА, МЕТАНИРОВАНИЕ, МОНОЭТАНОЛАМИН, ПОТАШ, АЗОТОВОДОРОДНАЯ СМЕСЬ.

Abstract

Explanatory note: 179 pages, 16 figures, 90 tables, 14 sources.

Object of research – the processes of purification and conversion of natural gas in the production of ammonia.

Subject of research – technology of production of technological gas for ammonia production calculations and algorithms in the medium Excel.

The purpose of research – studying of physical and chemical basis and techniques of material, thermal calculations of stages of steam and steam-air conversion of methane, two-level conversion of carbon oxide (II), clearing of gas from carbon oxide (IV) by solution of monoethanolamine, clearing of gas from carbon oxide (IV) by activated solution of potash and clearing of gas from carbon oxide (II) and (IV) using methanization in manufacture of technological gas for synthesis of ammonia; development of methods of programming in Excel environment with reference to calculations of the given production facilities.

Research methods – computer experiment is to design and analysis of algorithms and programs of calculation processes in the production of technological gas for ammonia synthesis.

The adaptation, correction and addition of algorithms of calculations of manufacture have been done during performance of work.

TECHNOLOGICAL GAS, MATERIAL BALANCE, THERMAL BALANCE, CONVERSION OF NATURAL GAS, CONVERSION OF CARBON OXIDE (II), CLEARING OF GAS FROM CARBON OXIDE, METHANIZATION, MONOETHANOLAMINE, POTASH, NITROGEN-HYDROGEN MIXTURE.

ЗМІСТ

стор.

Перелік скорочень, умовних позначень, термінів 16
Вступ 17
1 Технологічні схеми виробництва синтез-газу 18
1.1. Технологічна схема одержання синтез-газу в агрегаті синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу NH_3 19
1.1.1. Каталітична конверсія природного газу 21
1.1.2. Конверсія CO 24
1.1.3. Очищення від CO_2 25
1.1.4. Тонке очищення від оксидів карбону 29
1.2. Нові технологічні рішення виробництва аміаку 30
1.2.1. Технологічна схема процесу AMV 30
1.2.2. Технологія Topsoe виробництва аміаку 31
1.2.3. Установка синтезу аміаку потужністю 1850 т / добу. Проект фірми "Kellogg" 33
2 Очищення природних газів від сполук сірки 39
2.1. Теоретичні відомості 39
2.2. Розрахунок матеріального балансу очищення 41
2.3. Розрахунок теплового балансу виробництва 46
3 Конверсія природного газу 49
3.1. Теоретичні відомості 49
3.2. Розрахунок парової конверсії природного газу 62
3.2.1. Матеріальний баланс 62
3.2.2. Тепловий баланс трубчатої печі 67
3.2.3. Розрахунок трубчатого реактора 72
3.3. Пароповітряна конверсія природного газу 73
3.3.1. Загальний матеріальний баланс 73
3.3.2. Теплові розрахунки 82
3.3.3. Кінетичний розрахунок зони конверсії 82
4 Конверсія оксиду карбону (II) 85
4.1. Теоретичні відомості 85
4.2. Розрахунок конверсії CO 93
5 Очищення технологічного газу від оксиду карбону (IV) 100
5.1. Теоретичні відомості 100
5.2. Очищення розчином моноетаноламіну 106
5.2.1. Матеріальний баланс 107
5.2.2. Теплові розрахунки 114
5.2.3. Розрахунок насадкового абсорбера 114
5.3. Розрахунок очищення газу від оксиду карбону (IV) розчином поташу 119
5.3.1. Матеріальний розрахунок 119
5.3.2. Тепловий баланс поташного очищення конвертованого газу 137
5.3.3. Конструктивні розрахунки насадкового абсорберу 138
5.4. Розрахунок водного очищення газу від CO_2 147
6 Тонке очищення техноголічного газу від оксидів карбону 153

6.1. Теоретичні відомості 153
6.2. Розрахунок тонкого очищення газу від CO та CO_2 155
6.2.1. Розрахунок матеріального балансу 155
6.2.2. Тепловий розрахунок 159
6.2.3. Розрахунок метанатору 160
7 Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях 163
7.1. Охорона праці 163
7.1.1. Виявлення та аналіз ШВНР в комп'ютерному класі кафедри ТНР та ЗХТ. Заходи з охорони праці 163
7.2. Безпека в надзвичайних ситуаціях 167
7.2.1. Атестація робочих місць 167
7.2.2. Пожежна безпека 168
8 Економічні розрахунки 172
8.1. Розрахунок собівартості виконання дипломної роботи 172
8.1.1. Витрата на основні засоби для виконання НДР 172
8.1.2. Вартість матеріалів, що використовуються при виконанні дипломної роботи 173
8.1.3. Розрахунок витрат на опалення 174
8.1.4. Вартість електроенергії, витраченої при виконанні дипломної роботи .. 174
8.1.5. Розрахунок адміністративно-управлінських витрат 175
8.1.6. Заробітна плата виконавців дипломної роботи 176
8.2. Функціонально-вартісний аналіз 178
Висновки 182
Перелік посилань 183
Додаток А 185

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ

ПГ – природний газ

АВС – азотоводнева суміш

СТК – середньотемпературна конверсія

НТК – низькотемпературна конверсія

Ppm (Мільйонна частка, пропромілле) — одиниця вимірювання концентрації та інших відносних величин, аналогічна за змістом відсотку або проміле, та являє собою одну мільйонну частку.

ВСТУП

Аміак – найважливіший напівпродукт азотної промисловості. Найважливіші області його застосування: у виробництві азотної кислоти, сечовини, аміачної селітри, карбонату і сульфату амонію, амофосу, уротропіну, як рідке добриво або в якості холодоагенту.

У зв’язку з великим попитом людства в продуктах зв’язаного азоту (особливо азотних добрив) світове виробництво аміаку відноситься до великотоннажних виробництв, яке по загальному тоннажу поступається тільки виробництву сірчаної кислоти та кисню.

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

- Очищення природного газу від сірчистих сполук каталітичним гідруванням їх до H_2S з подальшим його поглинанням ZnO;

- Парова конверсія природного газу під тиском в трубчатій печі;

- Пароповітряна конверсія залишкового метану в шахтному конверторі;

- Двоступенева конверсія оксиду карбону (II);

- Очищення газу від оксиду карбону (IV) абсорбцією розчином моноетаноламіну або гарячим розчином поташу;

- Очищення газу шляхом гідрування від залишкових оксидів карбону (II) і (IV);

- Компримування очищеного технологічного газу і синтез аміаку.

Матеріальний, тепловий та конструктивний розрахунки кожної з стадій складні і займають багато часу. Тому доцільно і навіть необхідно автоматизувати їх.

Метою дипломної роботи є розробка алгоритмів матеріальних, теплових та конструктивних розрахунків апаратів виробництва синтез газу для виготовлення аміаку , а також програмна реалізація цих алгоритмів в середовищі Excel.

1 ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ВИРОБНИЦТВА СИНТЕЗ-ГАЗУ

У світовій практиці впроваджуються установки великої одиничної потужності за енерготехнологічними схемами. Сучасне виробництво аміаку має одну технологічну лінію продуктивністю 1300÷1500 т NH_3 на добу. Установки будують за енерготехнологічним принципом з використанням тепла димових і конвертованих газів для одержання такої енергетичної та технологічної пари з високими параметрами (температура 300 ÷ 350 °С, тиск 9,8 ÷ 13,7 МПа), яка придатна для роботи турбін, компресорів, насосів та інших технологічних потреб. Частина пари відпрацьовується в паротурбогенераторах і конденсується, а отримана при цьому електроенергія використовується у виробництві. При цьому повністю забезпечуються потреби агрегатів у парі й електроенергії.

Найбільш економічною сировиною для виробництва аміаку є вуглеводи, зокрема, значною мірою, природний газ [1,2].

На цей час для виробництва синтетичного аміаку в хімічній промисловості застосовують високопотужні установки продуктивністю 1360 та 600 т/добу.

Основні стадії процесу.

1. Гідрування сіркоорганічних сполук, що містяться в природному газі, в сірководень на кобальтмолібденовому каталізаторі.
2. Поглинання сірководню поглиначем на основі оксиду цинку.
3. Первинний риформінг очищеного від сірчистих сполук природного газу в трубчатій печі .
4. Конверсія залишкового метану, що міститься в частково конвертованому газі після первинного риформінгу, в водень і оксид карбону (II) при підвищених температурах. Стадія вторинного риформінгу це стадія, на якій в систему подається повітря для підготовки синтез-газу з необхідним стехіометричним співвідношенням азот:водень.
5. Середньо- і низькотемпературна конверсія оксиду карбону (II) з одночасним отриманням еквівалентних кількостей водню.
6. Очищення конвертованого газу від оксиду карбону (IV) за допомогою поташу або моноетаноламіну.
7. Метанування залишкової кількості оксидів карбону (II) та (IV) для отримання очищеного синтез-газу з вмістом оксидів карбону не більше 10 ppm.

У промисловості найбільше поширення має технологічна схема виробництва аміаку, де процес здійснюється без використання кисню, який дорого коштує. Сучасне аміачне виробництво розглядається як енерготехнологічний ком-

плекс. У технологічних схемах для одержання 1 т NH_3 необхідно затратити 35,7÷ 37,7 млн кДж енергії, ККД установки складає 50 **%.**

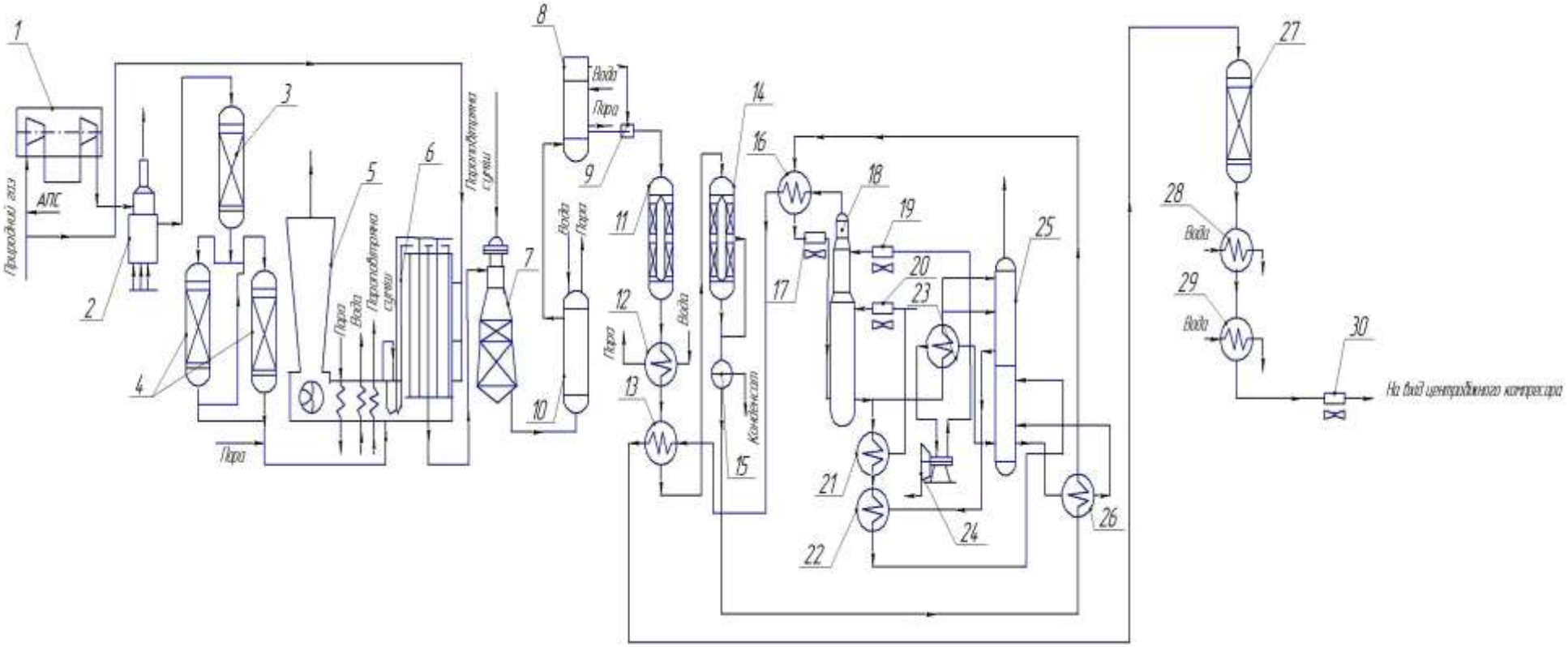
Аміачні установки потужністю 1360 т/добу NH_3, які дуже поширені у промисловій практиці, використовують теплові відходи, котрі еквіваленті паровим установкам продуктивністю 300 ÷ 400 т/год, та мають у своєму складі декілька парових турбін потужністю від 5 до 40 МВт. Технологічна схема таких агрегатів характеризується глибокою рекуперацією теплоти екзотермічних стадій процесу. Низькопотенціальна теплота конвертованої парогазової суміші, відпарної пари розгонки конденсату використовується для одержання низьких температур на різних рівнях, а також для підігрівання живильної води котлів.

Високопотенціальна теплота технологічного газу, димових газів трубчастої печі застосовується для отримання пари (Р = 10,2 МПа, Т = 470 °С), необхідної для парової турбіни турбокомпресора, який стискує азото-водневу суміш до 32 МПа. Водяна пара (Р = 4,2 МПа, Т= 370 °С) використовується з технологічною метою для парових турбін, компресорів природного газу й повітря, насосів [3].

Одержання пари з тиском 10,2 МПа, потрібної для турбіни азото-водневого компресора в кількості 340 т/год, здійснюється за рахунок теплоти парогазової суміші в котлах-утилізаторах після шахтного конвертора метану й після конвертора средньотемпературної конверсії оксиду карбону (II), а також після допоміжної трубчатої печі. Усі котли з природною циркуляцією мають спільний парозбірник. Живильна вода надходить у парозбірник з Т= 300 °С. Для перегрівання пари, яка відбирається з парозбірника, застосовується теплота димових газів трубчатої печі. Крім котлів високого тиску, до складу агрегату входить пусковий котел, який виробляє пару з тиском 4,2 МПа й температурою 370 °С. Пара пускового котла використовується в пусковий період у парових турбінах насосів живильної води та димососів. Для одержання низьких температур в агрегаті передбачено абсорбційно-холодильні установки. Усі теплообмінні апарати – підігрівачі живильної води низького та високого тиску, кип'ятильники при очищенні від CO_2, випарювачі в синтезі аміаку, підігрівачі й теплообмінники газів – мають жорстку конструкцію, що полегшує умови їх експлуатації, особливо при пускових операціях та порушеннях нормального технологічного режиму. Охолодження газових і рідинних потоків здійснюється в холодильниках з повітряним охолодженням.

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

На рисунку 1.1 наведена повна технологічна схема отримання синтез газу потужністю 1360 т/добу .



1 – компресор; 2 – полум’яний підігрівач; 3 – реактор гідрування; 4 – сіркоочищувальний апарат; 5 – димова труба; 6 – трубчата піч; 7 – шахтний реактор; 8 – котел-утилізатор; 9 – зволожник; 10 – котел-утилізатор I ступеня; 11 – конвертор метану; 12 – котел-утилізатор; 13 – підігрівач; 14 – конвертор CO II-го ступеня; 15 – охолоджувач; 16 – підігрівач; 17 – апарат повітряного охолодження; 18 – абсорбер; 19, 20 – повітряний холодильник; 21 – теплообмінник; 22 – випарник; 23 – теплообмінник; 24 – насос; 25 – реактор, 26 – кип’ятильник MEA розчину; 27 – метанатор; 28, 29 – підігрівач; 30 – повітряний холодильник

Рисунок 1.1 - Технологічна схема одержання синтез-газу в агрегаті синтезу аміаку потужністю 1360т/добу.

1.1.1. Каталітична конверсія природного газу

Природний газ з заводського колектора під тиском близько 12 атм проходить через витратомір і після цього ділиться на два потоки (рисунок 1.2). Один потік, що йде на конверсію, змішують в співвідношенні приблизно 10 : 1 з азотоводневою сумішшю, що надходить з відділення синтезу аміаку, і направляють в сепаратор *27* для відділення вищих вуглеводнів, що знаходяться в крапельно-рідкому стані. Потім газ направляють на стиск в двоступеневий турбокомпресор *29*, між ступенями якого встановлені повітряний холодильник *31* і сепаратор газового конденсату *27*.

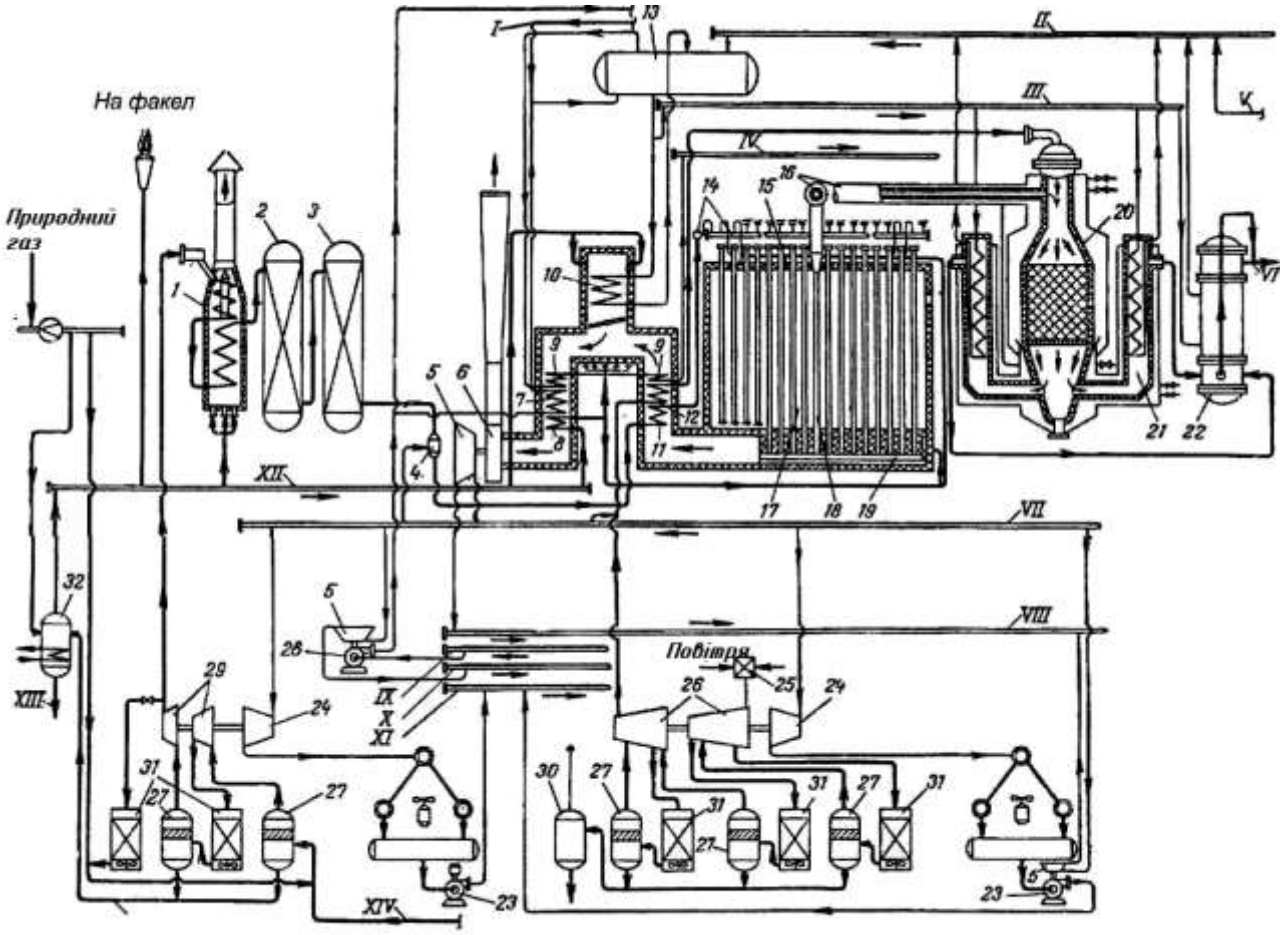
З компресора газ під тиском близько 40 атм при температурі 130÷140 °С надходить в радіаційно-конвективний вогневий підігрівач *1*, звідки виходить при 400 °С. Потім його направляють в апарат *2* гідрування сірковмісних органічних сполук до сірководню на алюмокобальтмолібденовому каталізаторі. У двох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

Отриману парогазову суміш направляють в підігрівач *11*, розташований в конвективній камері трубчатої печі, де температура її підвищується до 500 ÷ 550 °С за рахунок тепла димових газів. Нагріта парогазова суміш надходить в розподільні колектори *14*, з яких вона через газопідвідні трубки при тиску 37 атм потрапляє в реакційні труби *15*, встановлені в радіаційній камері *17* трубчатої печі. У реакційних трубах на нікелевому каталізаторі відбувається конверсія природного газу водяною парою.

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

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

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



I – поживна деаерована вода: II – насичена пара Р=106 атм; III – живильна вода; IV – пара для компресора відділення синтезу аміаку; V – пара від котла першої ступені конверсії СО; VI – газ на конверсію СО; VII – пара Р=40атм; VIII – пара Р = 3,5 атм; IX – вода живильна деаерована; X – пара Р = 7 атм; XI = паровий конденсат; XII – газ для опалювання; XIII – викид різких вуглеводнів; XIV – азотоводнева суміш; 1 – вогневий підігрівач; 2 – реактор гідрування сірковмісних сполук; 3 – адсорбер; 4 – змішувач; 5 – турбіни з протитиском; 6 – димосмок; 7 – економайзер; 8 – підігрівач; 9 – пароперегрівач; 10 – допоміжний котел; 11 – підігрівач парогазової суміші; 12 – підігрівач повітря; 13 – парозбірник; 14 – колектор парогазової суміші; 15 – реакційні труби; 16 – загальний верхній колектор конвертованого газу; 17 – трубчата піч; 18 – секційна труба для відведення конвертованого газу; 19 – нижній секційний колектор; 20 – шахтний реактор; 21 – котел-утилізатор першого ступеня; 22 – котел-утилізатор другого ступеня; 23 – насоси парового конденсату; 24 – конденсаційні турбіни; 25 – повітряний фільтр; 26 – турбокомпресор технологічного повітря; 27 – сепаратори; 28 – насос живильної води; 29 – газовий турбокомпресор; 30 – відстійник; 31 – повітряні холодильники; 32 – дегазатор

Рисунок 1.2 – Енерготехнологічна схема виробництва технологічного газу

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

З нижньої частини шахтного реактора *20* конвертований газ під тиском 32 атм і при температурі 980-1000 °С надходить в котли-утилізатори першого і другого ступеня. Перша (високотемпературна) ступінь *21* складається з двох парогенераторів, розташованих симетрично по відношенню до шахтного реактора *20*. На другу сходинку *22* надходить технологічний газ при температурі близько 600 °С. Шахтний реактор *20* і перший ступінь котла-утилізатора *21*, як і загальний колектор *16*, забезпечені водяним контуром.

Технологічний газ з котла-утилізатора другого ступеня при тиску *27* атм і температурі близько 400 °С, що містить (в перерахунку на сухий газ) 8,4% CO_2, 11,2% CO, 57,6% H_2; 22,5% N_2 і 0,3% CH_4, із співвідношенням пар: газ = 0,7 надходить на подальшу переробку в апарати конверсії окису вуглецю.

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

Частина паливного газу підігрівається в теплообміннику *8* і при температурі близько 150 °С подається в склепінні пальники для спалювання в міжтрубному просторі трубчастої печі, потім в додаткові пальники, встановлені в конвективній частині трубчатої печі перед пароперегрівачем *9*, і в допоміжні тунельні пальники, встановлені в газоходах радіаційної частини трубчастої печі. Інша частина паливного газу спалюється в вогневому підігрівачі *1*, допоміжному котлі *10* і (при пуску агрегату) в топці пускового котла (на схемі не показаний).

Димові гази при температурі 1000 ÷ 1070 °С з радіаційної камери потрапляють в камеру конвективного теплообміну печі *17* і далі при температурі близько 160 °С викидаються в атмосферу двома димосмоками *6* (на схемі показаний один) через димову трубу. Поживна деаерована хімічно очищена вода при температурі 100 °С нагнітається насосом *28* під тиском 110 атм в економайзер *7* і теплообмінники, що знаходяться у відділеннях метанування залишкових кількостей CO і CO_2 і синтезу аміаку. Тут вона підігрівається до 300 °С і надходить в парозбірник *13*, а потім – у допоміжний котел-утилізатор *10*, вбудований в конвективну частина трубчатої печі, в котли-утилізатори *21* і *22*, встановлені

після шахтного реактора *20*, і в котел-утилізатор після конвертора СО першого ступеня (на схемі не показаний).

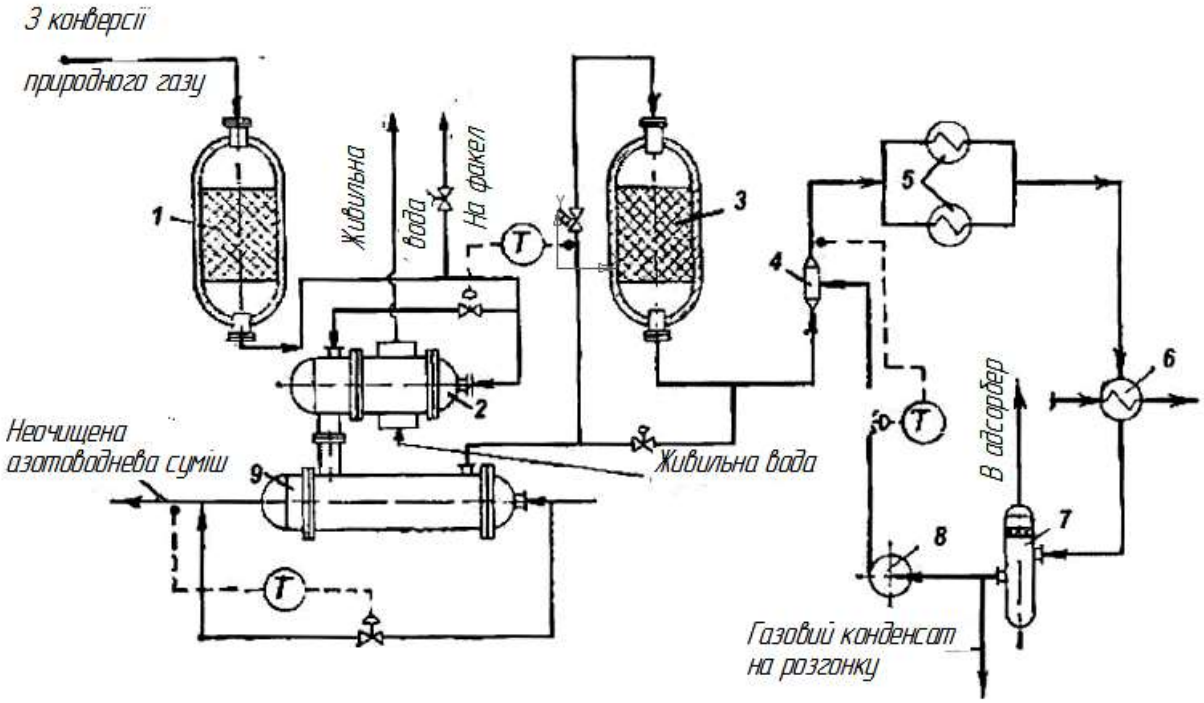
Насичена пара з котлів-утилізаторів під тиском 106 атм при температурі 314 °С повертається в парозбірник *13*, проходить пароперегрівач *9* і під тиском 101 атм при 480 °С надходить на основну турбіну компресора синтез-газу (на схемі не показаний), що працює з протитиском . Частина пари з основної турбіни під тиском 41,5 атм при 370 °С надходить в змішувач *4* для конверсії природного газу в трубчатої печі. Решта пари розподіляється між конденсаційними турбінами і турбінами, які працюють з протитиском.

1.1.2. Конверсія СО

Після котлів-утилізаторів газ надходить в конвертор СО I ступеня *1* де на середньотемпературному залізохромовому каталізаторі відбувається конверсія СО (рисунок1.3). Потім газ проходячи котел-утилізатор *2* подається в конвертор СО II ступеня *3,* де відбувається конверсія оксиду карбону (II) на низькотемпературному каталізаторі.

Конвертований газ з конвертора *3* оксиду карбону (II) II ступені при температурі не вище 270 °С проходить вузол охолодження конвертованого газу *4*, де в результаті впорскування газового конденсату насосами *8* з сепаратора *7* охолоджується до 170-190 °С і надходить на використання тепла в кип'ятильники *5* і охолоджується до температури не вище 127 °С. Остаточне охолодження конвертованого газу перед абсорбером очищення газу від оксиду карбону (IV) (до температури не вище 85 °С) проводиться в теплообміннику *6*, де підігрівається недеаерована живильна вода.

Газовий конденсат, що утворюється при охолодженні газу в тепловикористовуючій апаратурі, відокремлюють від газу в сепараторі *7* і направляють на установку розгону газового конденсату для відгону основної кількості розчинених сполук (CO_2, NH_3, органічні сполуки) і далі скидають в хімічно забруднену каналізацію. Відпарний газ направляють на спалювання або скидають в атмосферу.



1 – конвертор СО I ступеня; 2 – котел-утилізатор; 3 – конвертор СО II ступеня; 4 – вузол охолодження конвертованого газу; 5 – кип’ятильники; 6 – підігрівач води; 7 – сепаратор; 8 – насос; 9 – підігрівач неочищеної азотоводневої суміші

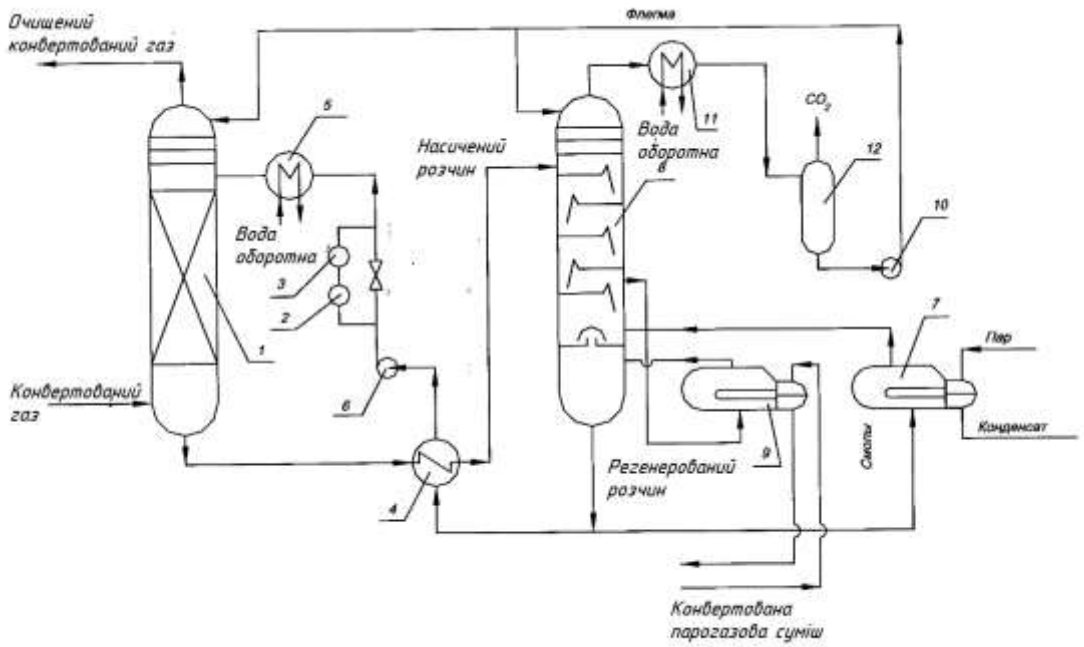
Рисунок 1.3 – Схема конверсії оксиду карбону (II).

1.1.3. Очищення від CO_2

Однопотокова схема очищення моноетаноламіном

При адсорбції при атмосферному тиску здійснюється грубе очищення газу від оксиду карбону (IV) (від 20 ÷ 24 до 1,0 ÷ 2,5 % об. CO_2) 17 ÷ 20% розчином МЕА при температурі 308 ÷ 323 К. Розчин в абсорбері *1* (рисунок 1.4) насичується від 0,15 ÷ 0,23 до 0,42 ÷ 0,45 моль CO_2 на моль МЕА. Регенерацію розчину проводять під тиском 1,7 атм. при температурі 115 ÷ 120 °С. Регенератор *8* має виносний кип’ятильник *9* кожухотрубного типу. У нижній частині регенератора розташована глуха тарілка ковпачкового типу, з якої розчин МЕА стікає по трубопроводу в трубки кип'ятильника. З кип'ятильника *9* пар і киплячий розчин подаються в нижню частину (куб) регенератора *8*; регенерований розчин виводиться з апарату, а пар надходить під глуху тарілку, барботує через розчин, який знаходиться на тарілці, і піднімається вгору по регенератору. У верхній частині регенератора розташований розподільник зрошення і тарілки для промивання газу флегмою від парів і бризок МЕА.

Тепло для регенерації розчину підводиться з парою, температура якого 130 ÷ 145 °С. Витрата тепла в цих схемах становить 2700 ÷ 3200 ккал / м^3 CO_2.



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

Рисунок 1.4 – Схема одноступеневого очищення МЕА.

Двоступеневе очищення моноетаноламіном

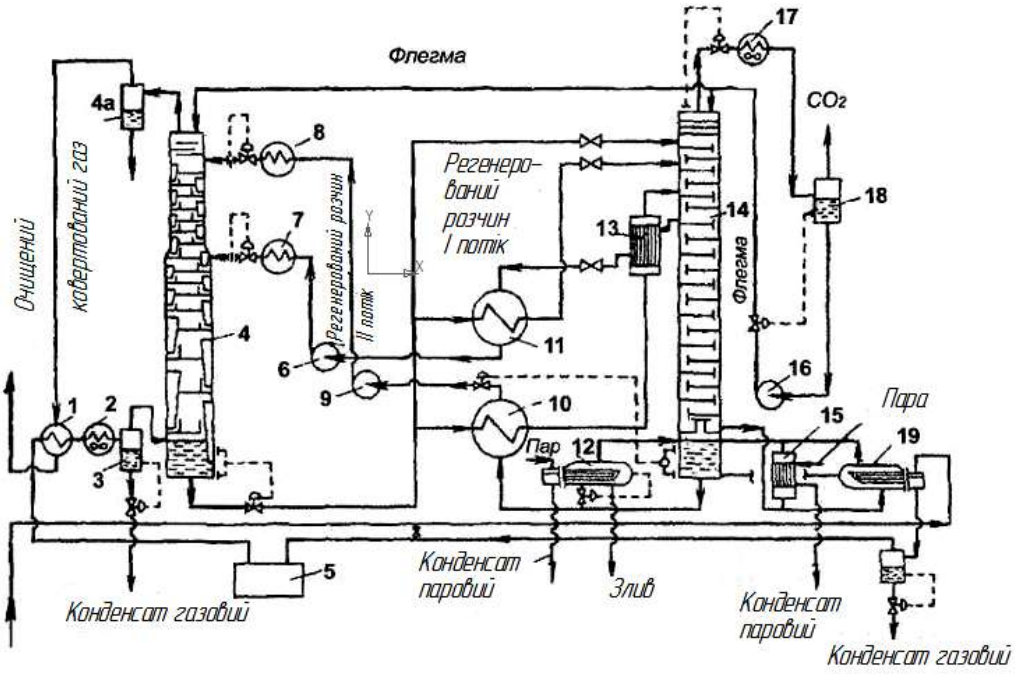
Однак, з економічної точки зору, вигідні більш складні схеми очищення з розділеними потоками насиченого і регенерованого розчину і суміщенням масо-і теплообміну, істотно (часто в 2-3 рази) зменшують витрату тепла. Такі схеми дозволяють, у порівнянні з однопоточними, зменшити витрату тепла за рахунок зниження температури парогазової суміші на виході з регенератора і одночасного поліпшення рекуперації тепла регенерованого розчину. На рисунку 1.4 наведено схему, реалізовану в промисловості.

Конвертований газ під тиском 2,75 МПа при температурі 40 °С надходить в абсорбер *4 (*рисунок 1.5), зрошуваний 20% -ним розчином МЕА. Абсорбція CO_2 здійснюється в абсорбері з багатошаровими сітчастими тарілками, розділеному на дві секції. Верхня секція, призначена для тонкої очистки газу, зрошується тонкорегенерованим розчином (II потік). У нижню секцію надходить груборегенерований розчин (I потік), який змішується з розчином з верхньої секції абсорбера.

Газ, що містить до 18% CO_2, проходить спочатку нижню секцію, потім верхню і очищається до залишкового вмісту CO_2 не більше 30 ÷ 100 ppm. У верхній частині абсорбера газ проходить ковпачкові тарілки, зрошувані флегмою, сепаруючий пристрій, виносний сепаратор *4а* і надходить на метанування.

Витрата розчину МЕА, що надходить на зрошення абсорбера (I і II потоки), а також рівень розчину в абсорбері регулюються автоматично. При досягненні мінімального рівня розчину в абсорбері, відсікний клапан на виході розчину з абсорбера закривається, що виключає можливість попадання конвертованого газу в цикл регенерації розчину.

Насичений до 0,67 моль CO_2 на моль МЕА розчин МЕА виходить з нижньої секції абсорбера при температурі 57 ÷ 65 °С і надходить на регенерацію. Розчин розгалужується на три потоки. Верхній потік (близько 10%) спрямовується на верхню тарілку регенератора *14* (холодний байпас), середній потік (-45%) нагрівається в теплообміннику *11* до 95 ÷ 100 °С і надходить в середню частину регенератора. Нижній потік нагрівається в теплообміннику *10* і додатково перегрівається в теплообміннику-випарнику *13* до 104 ÷ 107 °С і подається в регенератор. Парогазова суміш виходить з регенератора при температурі близько 80 °С, а тонко- і груборегенероваі розчини (відповідно I і II потоки) при температурі 125 ÷ 127 °С і 110 ÷ 115 °С надходять в теплообмінник *10,11* і *13*. Далі розчини направляються на всмоктування насосів *6* і *9*, і, пройшовши холодильники *7* і *8*, подаються на абсорбцію. Тепло для регенерації розчину підводиться в паровому *15* і газовому *19* кип'ятильниках.



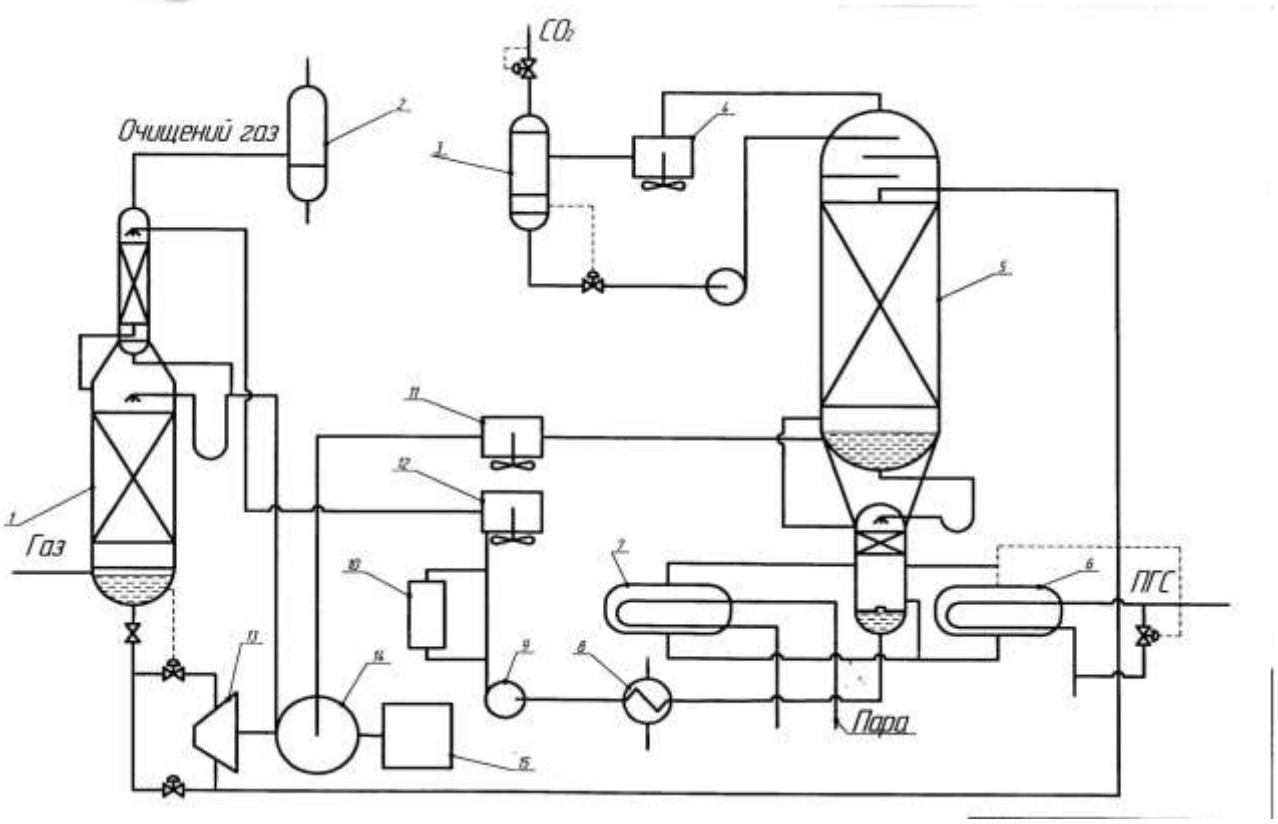
1 – газовий теплообмінник; 2 – холодильник газу; 3 – сепаратор газового конденсату; 4, 4а – абсорбер з сепаратором; 5 – холодильна установка; 6,9, 16 – насоси; 7, 8 – повітряні холодильники; 10, 11, 13 – теплообмінники; 12 – смоловідділювач; 14 – регенератор; 15, 19 – кип’ятильники; 17 – холодильник;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

Рисунок 1.5 – Схема моноетаноламінового очищення з розділеними потоками насиченого і регенерованого розчинів

Очищення розчином поташу

Схема процесу очищення газу від CO_2 гарячими розчинами поташу, активованими ДЕА, наведена на рисунку 1.6.

Абсорбція здійснюється при тиску 2,79 МПа за двохпотоковою схемою. Близько 20% циркулюючого розчину (тонкорегенерованого) надходить у верхню частину абсорбера при температурі 70 °С; решту розчину (груборегенерований) подається в середню частину абсорбера.



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

Рисунок 1.6 – Схема очищення газу гарячим розчином поташу

Насичений CO_2 розчин, що виходить з нижньої частини абсорбера, дроселюється до 0,294 Па і направляється в регенератор. Основна частина розчину (80%) піддається грубій регенерації при 114 ÷ 115 °С, виводиться із середньої частини регенератора і надходить в середню частину абсорбера. Менша частина розчину регенерується при 117 ÷ 119 °С, охолоджується до 70 °С і надходить у верхню частину абсорбера. У схемі передбачена безперервна фільтрація близько 2% загальної кількості циркулюючого розчину на активованому вугіллі.

Кількість газу перед абсорбером регулюється за показаннями витратоміра, рівень розчину в нижній частині абсорбера - кількістю розчину, що подаєть-

ся на турбіну. При досягненні мінімального рівня спрацьовує відсікач, який не допускає прориву газу в турбіну. Кількість тонко і груборегенерованого розчину підтримується відповідними регуляторами. Тиск в регенераторі стабілізується регулятором на видачу оксиду карбону (IV) до споживача. Температура розчину в кубі регенератора регулюється кількістю парогазової суміші, що проходить кип'ятильник. Температури розчинів і оксиду карбону (IV) стабілізуються зміною нахилу лопатей і кількістю працюючих вентиляторів повітряних холодильників.

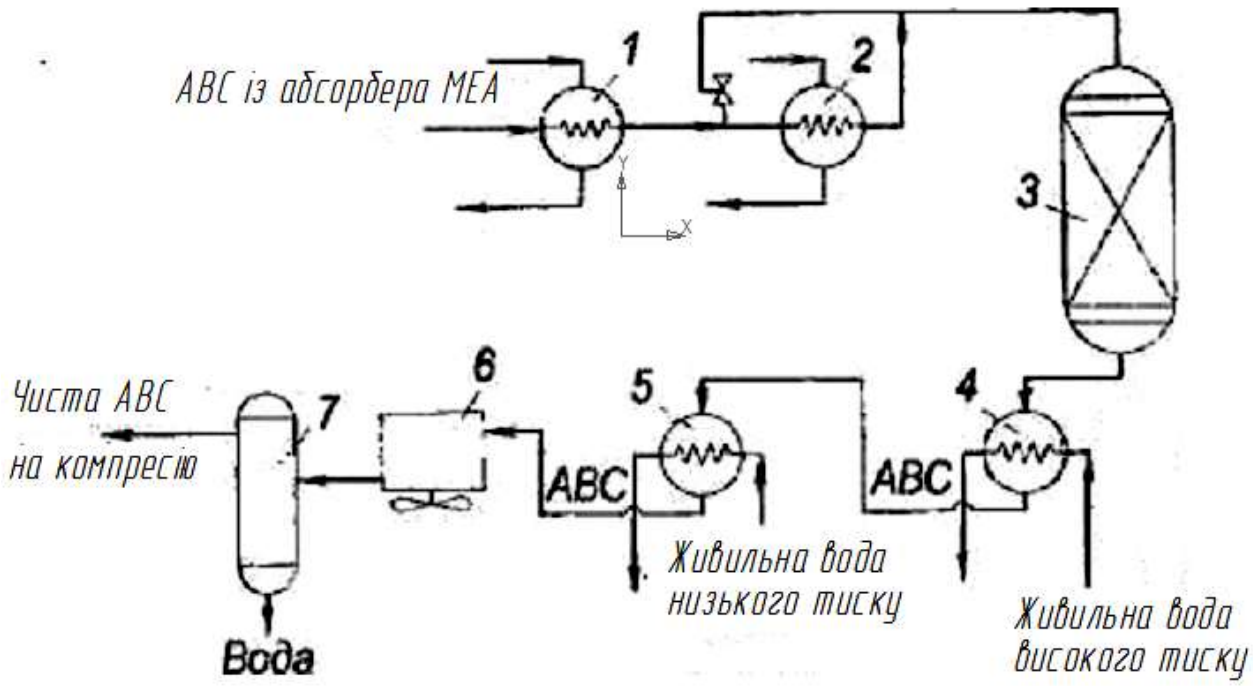
1.1.4. Тонке очищення від оксидів карбону

У сучасному великотоннажному виробництві аміаку потужністю 600 і 1360 т/добу установки метанування розташовуються після апаратів абсорбційної очистки газу від CO_2. До складу установки входять метанатор, підігрівачі газу і холодильники. Газ після очищення від CO_2 проходить сепаратор, де відділяється від крапель абсорбенту, підігрівається в двох послідовно розташованих теплообмінниках і направляється в метанатор. Очищення здійснюється при 320 ÷ 380 °С, об'ємній швидкості 4000 год$^{-1}$ і тиску 2,4 ÷ 2,5 МПа. Лінійна швидкість газу в апараті становить 0,3 ÷ 0,4 м/с. Залишкова концентрація оксидів карбону не перевищує 20 см^3/м^3.

Зазначена вище об’ємна швидкість не є граничною, каталізатори можуть працювати і при більш високому навантаженні (особливо каталізатор ТО-2). Для підігріву газу до температури реакції (280 ÷ 310 °С) в теплообмінниках використовують різні теплоносії.

За технологічною схемою агрегату потужністю 1360 т / добу, (рисунок 1.7.) неочищена азотоводнева суміш, спочатку нагрівається в підігрівачі *1* до 97°С за рахунок тепла конвертованій парогазової суміші, що пройшла водноаміачну абсорбційно-холодильну установку, потім в апараті *2* – теплом конвертованого газу, очищеного від СО в низькотемпературному конверторі оксиду карбону.

Тепло очищеного газу після метанатора використовується для підігріву води. В цьому випадку очищена азотоводнева суміш з метанатора *3* поступає в холодильник *4* при температурі 350 °С. Тут вона охолоджується до 118 °С деаерованою живильною водою високого тиску, що спрямовується в парові котли (Р = 10,5 МПа). При цьому вода нагрівається до 288 °С. Далі газ надходить в холодильник *5*, де охолоджується до 57 °С, віддаючи тепло недеаерованій живильній воді низького тиску, що нагрівається до 50 °С. Остаточно азотоводнева суміш охолоджується в апараті повітряного охолодження *6* (до 43 °С), надходить далі в вологовідділювач *7*.



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

Рисунок 1.7 – Технологічна схема метанування

Після відділення газового конденсату газ подається на відцентровий компресор для стискування азотоводневої суміші [4].

1.2. Нові технологічні рішення виробництва аміаку

1.2.1. Технологічна схема процесу AMV.

Для нових заводів розроблені комплексні процеси, які включають згадані вище та інші енергозберігаючі удосконалення, які важко впровадити в уже існуючі заводи. Як приклад можна привести процес Braun Puzifier, який в даний час використовується на декількох великих заводах, а також, процес AMV, запропонований фірмою "ICI", який впроваджено в експлуатацію потужністю 1120 т/добу на підприємстві Cilinc.

В процесі Braun Puzifier первинний риформінг навмисно працює в менш жорстких умовах, ніж на звичайному заводі. Парогазова конверсія проводиться не до 8 ÷ 10% вмісту метану, а набагато вище. Це дає можливість економити паливо для обігріву печі. Для того, щоб забезпечити конверсію великої кількості метану у вторинному риформінгу, в реактор подається додаткова кількість

повітря (більше стехіометричних умов) по азоту. Надмірний азот видаляється разом з аргоном, метаном та іншими інертними домішками в кріогенній системі безпосередньо перед компресором синтез-газу. Рівень інертів в контурі синтезу, таким чином, набагато нижче, ніж на звичайному заводі, і продувний газ знову циркулює в кріогенній системі. Для компенсації низької утилізації тепла компресор технологічного повітря має привід від газової турбіни, що працює на збідненої суміші, причому гарячий вихлоп цієї турбіни використовується для попереднього підігріву первинного повітря для пальників печі первинного риформінгу.

В процесі AMV подібним же чином знижують навмисно ступінь конверсії метану на стадії первинного риформінгу, за цей рахунок перевантажують вторинний риформінг по метану і отримують конвертований газ зі понад стехіометричною часткою азоту через подачу додаткової кількості повітря. Надмірний азот і інертні гази видаляються в звичайній кріогенній установці системи видалення продувочного газу. Є ще одна особливість, яка відрізняє цей процес від традиційного. Близько половини необхідної процесної пари виробляється шляхом випаровування повторно використовуваного процесного конденсату (витягнутого з конвертованого газу після конверсії CO) безпосередньо в сировинний газ риформінгу в сатураторі. Важливою особливістю такого нововведення є усунення рідких відходів. Контур синтезу працює при низькому тиску - 85 бар, що дає можливість використовувати одноступінчатий компресор синтез-газу. Незвичайним є і те, що компресор свіжого синтез-газу і компресор рециркуляції газу є окремими машинами, і кожна з них приводиться в рух електрикою, використовуючи струм, що виробляється генератором. Генератор встановлений на приводі повітряного компресора, який сам приводиться в рух паровою турбіною. Установка генератора дає можливість забезпечити електроживлення для всіх приводів установки, якщо пар високого тиску не видається за межі установки [5].

1.2.2. Технологія Topsoe виробництва аміаку.

Технологія Topsoe виробництва аміаку включає добре відому схему: знесірчення, первинний і вторинний риформінг, двоступеневу конверсію CO, видалення оксиду карбону (IV), метанування, компресію, синтез аміаку і виділення продукту.

На рисунку 1.8 зображена технологічна схема, що ілюструє деякі нові розробки, які включають:

1. Предриформінг природного газу та нафти;
2. Повітряний компресор, що приводиться в дію газовою турбіною зі встановленим під ним котлом;
3. Пальник з форсунками для печі вторинного риформінгу;

4. Метанування при високому тиску;
5. Виключення зі схеми пароперегрівача після печі первинного риформінгу;
6. Пароперегрівач після СТК і в циклі синтезу;
7. Колону синтезу S-250;
8. Колону S-50 з "гарячої стіною";
9. Установку сполученого виробництва аміаку і метанолу.

Технологія Topsoe виробництва аміаку з низьким енергоспоживанням досить гнучка і може бути пристосована до конкретних потреб такого проекту. Вона може використовуватися в тих випадках, коли необхідно забезпечити максимальну витрату природного газу, взагалі для зниження витрати енергії.

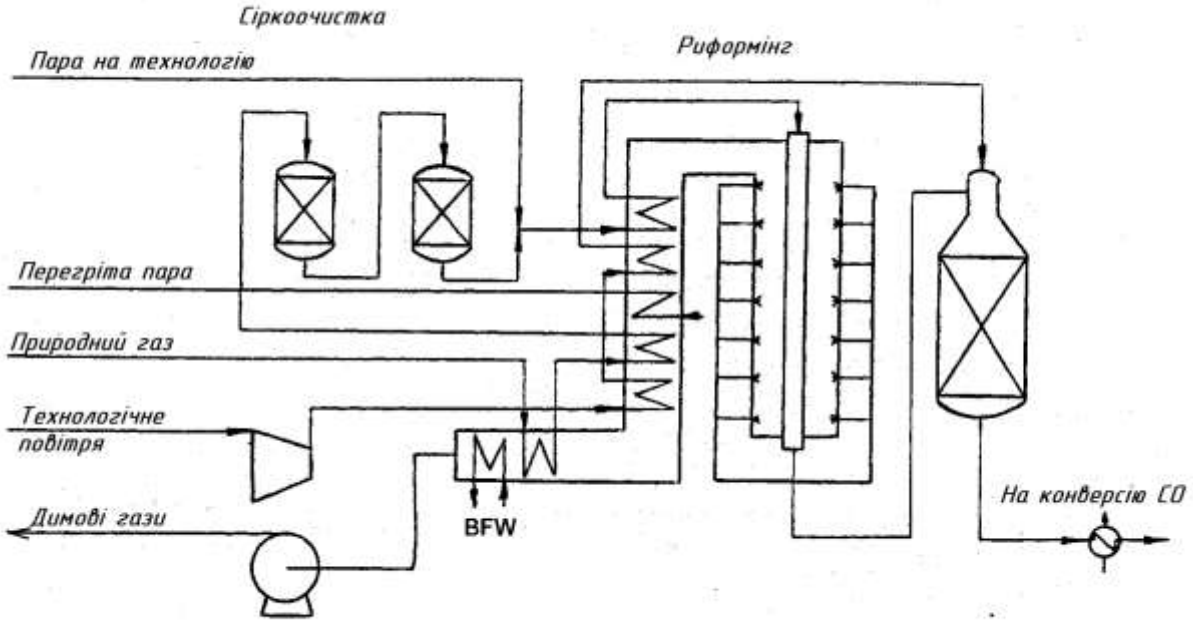


Рисунок 1.8 – Технологія Topsoe. Гідрування і риформінг

Схема системи газопідготовки представлена рисунку 1.9.

У відділеннях знесірчення і риформінгу вуглеводневу сировину змішують з рециркулюючим воднем, а видалення сірки відбувається в процесі гідрогенізації і адсорбції на оксиді цинку. Очищену сировину подають до відділення риформінгу, де з нього при реакції з парою і повітрям отримують синтез-газ. Теплота, отримана при рекуперації в відділенні риформінгу, використовується для підігріву технологічних потоків, а також для отримання перегрітої пари і підігріву живильної води для котла. Після вторинного риформінгу технологічний газ охолоджується в котлі до температури входу в реактор середньотемпературної конверсії (СТК) CO.

Преріформінг. Адіабатичний преріформінг може застосовуватися для парового риформінгу вуглеводневої сировини, включаючи широкий спектр його різновидів - від природного газу до важкої нафти. Процес проводиться в адіабатичному реакторі зі стаціонарним шаром каталізатора, який встановлюється до печі первинного риформінгу. У реакторі преріформінгу всі вищі вуглеводні повністю перетворюються в суміш оксиду карбону (II), водню і метану. За цією ендотермічною реакцією слідують екзотермічні реакції метанування і конверсії CO, які забезпечують хімічну рівновагу між оксидами карбону, метану, водню і води. В цілому реакція є ендотермічною в разі використання в якості сировини природного газу, а в разі використання нафти вона стає слабо екзотермічною.

Останнім часом інтерес до використання преріформінгу на аміачних агрегатах істотно виріс. На нових агрегатах преріформінг використовується, якщо існує ембарго на експорт пару, для вирішення проблем, пов'язаних з непостійним складом сировини, а також для додаткового захисту від сірки каталізатора первинного риформінгу.

На рисунку 1.9 показано краща схема, яка може бути використана як на вже працюючому, так і на новому агрегаті. В результаті розігріву сировини після реактора преріформінгу до 650°C витрата тепла в трубчастої печі риформінгу знижується на 25%.

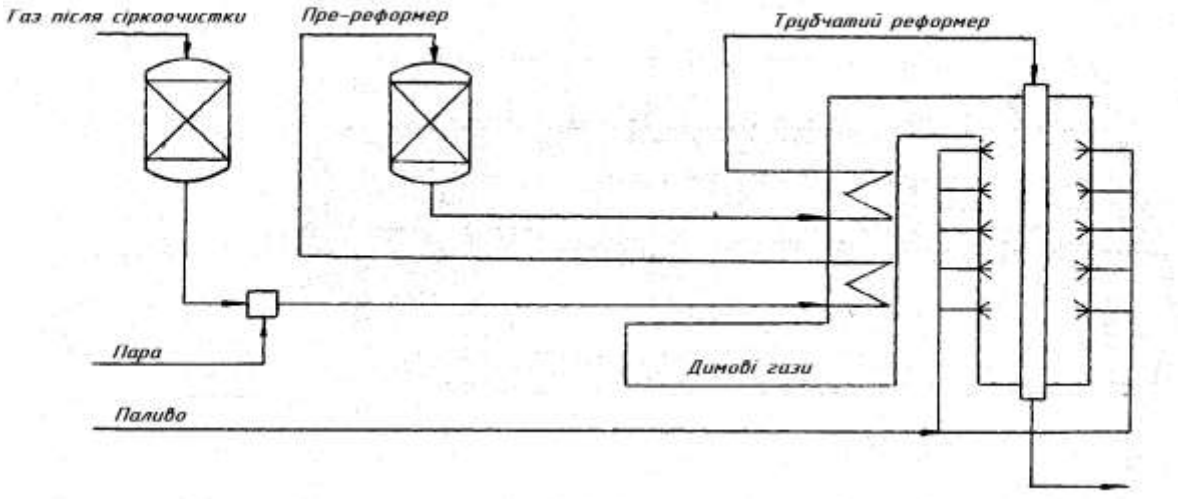


Рисунок 1.9 – Преріформінг

1.2.3. Установка синтезу аміаку потужністю 1850 т / добу. Проект фірми "Kellogg".

Опис технології виробництва.

Технологія виробництва аміаку ґрунтується на системі конверсії з теплообміном фірми "Kellogg" (KRES) і передовому аміачному технологічному про-

цесі фірми "Kellogg" (КААР), які ліцензовані фірмою М.В.Келлогг. Технологія включає конверсію природного газу під високим тиском з теплообміном в поєднанні з контуром синтезу низького тиску, заснованому на високоактивному, що не містить заліза каталізаторі синтезу аміаку.

Процес складається з наступних стадій:

- Підготовка сирого синтез-газу;
- Очищення синтез-газу;
- Компримування синтез-газу і синтез аміаку;
- Система охолодження аміаку;
- Відпарна колона високого тиску для технологічного конденсату.

Підготовка сирого синтез-газу.

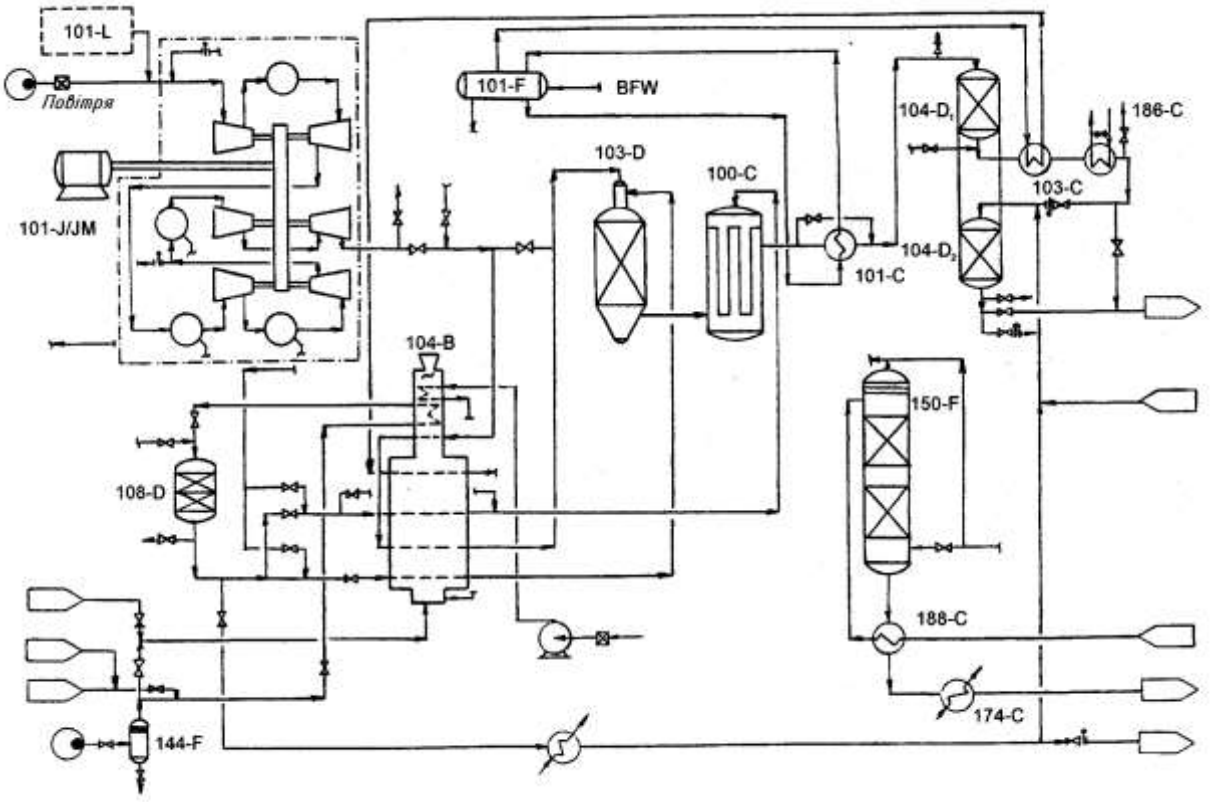
Сирий синтез-газ виробляється з природного газу в чотири основні етапи (рисунок 1.10):

- Стиснення, підігрів і знесірчення природного газу;
- Парова конверсія вуглеводневої сировини в конверторі-теплообміннику;
- Парова конверсія вуглеводневої сировини в автотермічному конверторі з подачею необхідної кількості повітря для забезпечення необхідної кількості азоту для синтезу аміаку;
- Конверсія оксиду карбону (II) в отриманому синтез-газі та генерування пари до стадії конверсії СО.

Природний газ приймається на вході в установку і витрачається в якості сировини і палива. Спочатку газ проходить стадію очищення, що знаходиться за межами установки аміаку, де видаляються попутні зважені тверді частинки і краплі. Після очищення природний газ стискається, проходить вхідний сепаратор *144-F* і подається на сіркоочистку після підігріву в технологічному підігрівачі *104-B*.

Очищена від сірки сировина потім розділяється на два потоки, причому 70% потоку прямує в автотермічний риформінг *103-D*, а залишок - в риформінг з теплообмінником *100-C*. Кожен вхідний потік змішується з парою середнього тиску, частина якої раніше використовувалася для відпарювання технологічного конденсату. Кількість пари, змішуваної з сировиною така, щоб загальна кількість пари, включаючи пару, додану в збагачене повітря і додану безпосередньо в очищений від сірки газ, підтримувала б співвідношення пар: вуглець на рівні близько 3,6: 1.

Потоки поданої суміші (суміш пари з газом) направляються і в автотермічний конвертор *103-D*, і в конвертор з теплообмінником *100-C*, попередньо підігрітими в технологічному нагрівачі *104-B*.



144-F – сепаратор; 104-B – підігрівач; 103-D – автотермічний реактор; 100-C – реактор з теплообмінником; 101-J/JM – компресор; 101-C – котел-утилізатор; 104-D1, 104-D2 – конвертори оксид карбону (II); 103-C, 123-C, 131-C – теплообмінник

Рисунок 1.10 – Очищення від сірковмісних сполук, риформінг, конверсія CO

Підігріта сировина для автотермічного реактора змішується з збагаченим повітрям, що містить близько 29% кисню (по сухому повітрю), для забезпечення стехіометричного співвідношення азот: водень в циклі синтезу аміаку. Ці два потоки змішуються в камері змішування (порція) автотермічного реактора. Теплота, що виділяється при частковому окисленні сировини, забезпечує необхідне надходження енергії для реакції конверсії. Добутий газ після горіння проходить вниз, крізь шар нікелевого каталізатора конверсії.

Збагачене киснем повітря, що подається в автотермічний конвертор, виходить змішуванням навколишнього повітря з газоподібним киснем, що виробляється установкою розділення повітря. Як установки розділення повітря можуть застосовуватися як кріогенні установки, так і мембранні. Збагачене повітря стискається повітряним компресором *101-J/JM* і підігрівається в технологічному нагрівачі *104-B*. Пара середнього тиску безперервно подається в збагачене повітря у вхідний патрубок змійовиків підігрівача *104-B*, щоб забезпечити сталість потоку в разі аварійної зупинки повітряного компресора.

Газова сировина, що подається в реактор з теплообмінником *100-C*, змішується з додатковою кількістю пари середнього тиску і проходить через трубки з відкритим кінцем конвертуючого теплообмінника. Ці трубки заповнені нікелевим каталізатором конверсії. Конвертований газ на виході з трубок змішується з газом, що вийшов з автотермічного конвертора. Змішаний потік проходить через міжтрубний простір риформінг-теплообмінника, забезпечуючи надходження тепла для реакції конверсії в трубках.

Газ на виході з рифомінг-теплообмінника охолоджується з утворенням пари високого тиску в котлі-утилізатори конвертованого газу *101-C*. Перегрів пари високого тиску проводиться в змійовиках перегріву пари технологічного нагрівача *104-B*.

Після генератора пари високого тиску *101-C* потік проходить через високо- *104-D1* і низько- *104-D2* температурний конвертори оксид карбону (II). На цьому етапі СО реагує з парою, утворюючи рівну кількість водню і оксиду карбону (IV). Реакція конверсії є оборотною і екзотермічною. Швидкість реакції збільшується зі збільшенням температури, а ступінь конверсії - при зменшенні. Передбачаються дві стадії конверсії з проміжним перегрівом пари високого тиску в теплообміннику *103-C* і підігрівом живильної води котла в теплообмінниках *123-C*, *131-C* (*186-C*), розташованих між двома реакторами *104-D1* і *104-D2* для регулювання температури газу на вході в реактор *104-D2*.

Два реактора конверсії, з одним шаром каталізатора кожен, встановлені один на одному вертикально для економії займаного місця і витрат. Потік технологічного газу надходить зверху вниз через шари каталізатора. У кожному конверторі використовується свій каталізатор, кожен каталізатор має свої особливі переваги. Відносно дешевий і довговічний залізооксидний каталізатор виробляє основну частину конверсії. Більш детально визначений рівноважний стан в низькотемпературному конверторі (НТК), що досягається на мідному каталізаторі, дозволяє значно скоротити витрату пари на повну конверсію СО.

Потік газу, що виходить з НТК, забезпечує все споживання енергії в системі очищення від CO_2 за рахунок теплообміну в теплообміннику *105-C*. Теплота, яка відходить з газами, що покидають НТК, використовується для виробництва пари низького тиску і для підігріву живильної води котла-утилізатора в теплообміннику *106-C*. Вода, сконденсована в цих теплообмінниках, відділяється від газу в нижній частині сепаратора сирого газу *102-F1* (рисунок 1.11).

Технологічний конденсат з сепаратора сирого газу *102-F1* перекачується в відпарну колону *150-G* для видалення розчинених газів і побічних продуктів реакції конверсії СО (рисунок 1.5), щоб знову використовувати воду для підживлення котла-утилізатора.

Сирий синтез-газ направляється на очистку від оксиду карбону (IV) (рисунок 1.11).

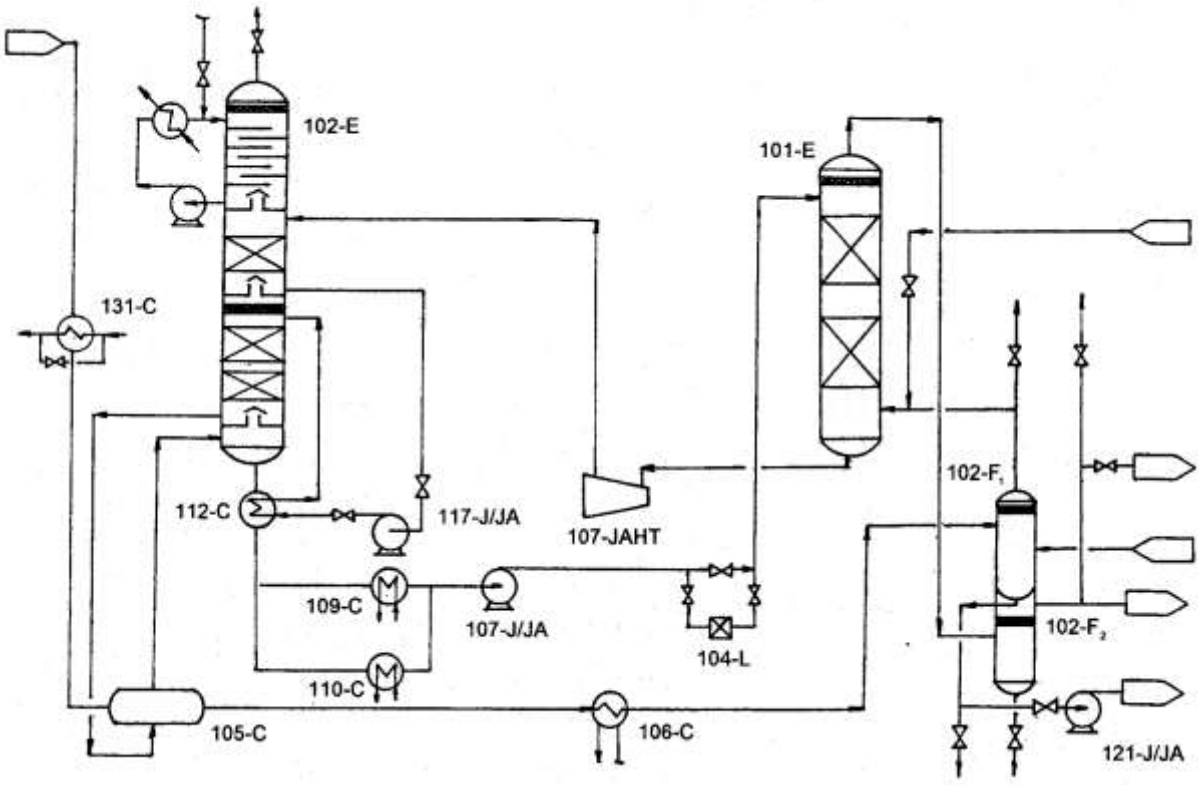


Рисунок 1.11 – Видалення CO_2 розчином МДЕА

Очищення синтез-газу.

Очищення конвертованого газу засновано на технології αМДЕА. Тонке очищення від залишкового вмісту CO і CO_2 здійснюється на стадії метанування. Технологія із застосуванням активованого αМДЕА розроблена фірмою "BASF".

Необроблений синтез-газ надходить в нижню частину абсорбера CO_2 *101-E* і контактує противотоком з "бідним" розчином αМДЕА по насадці. Газ, що виходить зверху абсорбера *101-E*, містить приблизно 500 ppm об. CO_2 (по сухому газу), в барабані-сепараторі верху абсорбера *102-F2* звільняється від винесеної рідини.

Насичений розчин αМДЕА з нижньої частини абсорбера регенерується, проходячи через етап зниження тиску на гідравлічній турбіні *107-JHT*, за якою іде десорбція CO_2 в регенераторі *102-E*.

Десорбер CO_2 виконаний у вигляді трьох секцій, нагорі знаходиться секція кипіння під низьким тиском, внизу-секція відпарювання. Насичений розчин αМДЕА з абсорбера CO_2 надходить в секцію кипіння низького тиску, даючи CO_2, що виділився при зниженні тиску, легко покинути розчин. Розчин перетікає вниз через насадки колони. Насос "напівбідного" розчину *117-J/JA* перекачує розчин з секції кипіння низького тиску в верхню частину секції відпарювання через теплообмінник для "бідного" /"напівбідного" розчину *112-C*, який утилізує теплоту "бідного" розчину, що виходить знизу десорбера. Секція від-

парювання працює при температурі близько 110°С під тиском 1,34 кгс/см^2 абс. Теплота, необхідна для кипіння розчину αМДЕА забезпечується газами, що покидають НТК (газовий кип'ятильник *105-С*).

"Бідний" розчин, відібраний знизу десорбера, охолоджується до 50°С в теплообміннику для "бідного" розчину живильної води котла-утилізатора *103-С* і в холодильнику "бідного" розчину *112-С*. Охолоджений розчин перекачується насосами "бідного" розчину αМДЕА *107-JA/JB/JC* на верх абсорбера.

Верхня частина десорбера CO_2 оснащена тарілками для промивання і охолодження одержуваного CO_2 до 38°С перед тим, як він покине апарат. Поживна вода додається в циркуляційний потік системи видалення CO_2, який перекачується загартовуючим насосом десорбера CO_2 *106-J / JA* і охолоджується в загартовуючому холодильнику десорбера CO_2 *107-С*.

В технології αМДЕА циркулює водний розчин, що містить "активатор" і номінальний 40% еквівалент аміну. Цей розчин хімічно зв’язує CO_2 з технологічного газу, а інші компоненти газу - незначні. У розчин додаються присадки для придушення піноутворення.

Очищений синтез-газ по виходу з абсорбера CO_2 підігрівається до 320°С газами, що покидають метанатор, в теплообміннику для вхідних / вихідних газів метанатора.

Метанатор містить шар нікелевого каталізатора, на якому відбувається реакція CO_2 і CO з воднем, що дає метан і воду. Загальна кількість оксидів карбону, які покидають метанатор, менше 5 ppm об. Реакції метанування високоекзотермічні, через що температура синтез-газу підвищується від 320°С на вході до 340°С на виході з метанатора [5].

2 ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗІВ ВІД СПОЛУК СІРКИ

2.1. Теоретичні відомості

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

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

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

Відомо безліч різних методів очищення газів від органічної сірки:

- хемосорбція оксидом цинку з попередніми гідруванням на кобальт-молібденових каталізаторах;

- адсорбція на синтетичних цеолітах;

- сорбція рідкими поглиначами.

Очищення за першим методом здійснюють при підвищеній температурі. Другий і третій методи здійснюють при температурі навколишнього середовища.

Присутні в очищеному газоподібному вуглеводні домішки органічної сірки у вигляді COS, CS_2 або меркаптанів можуть поглинатися активованим вугіллям або оксидом цинку з високорозвиненою питомою поверхнею. Однак при цьому можна отримати очищений газ з вмістом сірки 0,5 мг /м^3. Тому сірчисті сполуки, що знаходяться в природному газі в вигляді меркаптанів, сульфідів, тіоефірів і т.д., перед хемосорбціоним поглинанням необхідно піддавати каталітичному гідруванню за реакціями:

$$CS_2 + 4\,H_2 \leftrightarrow 2\,H_2S + CH_4; \quad (2.1)$$

$$COS + H_2 \leftrightarrow H_2S + CO; \quad (2.2)$$

$$RSH + H_2 \leftrightarrow H_2S + RH; \quad (2.3)$$

$$(CH)_nS + (n / 2 + 2)\,H_2 \leftrightarrow H_2S + C_nH_{2n+2}. \quad (2.4)$$

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

Процес гідрування сіркоорганічних домішок здійснюється при додаванні в природний газ водню або азотоводневої суміші в кількості 3 ÷ 10%. Найбільш ефективними є кобальт-молібденові (50% CoO, 15% MoO_3) і нікель-молібденові (10% NiO, 10: MoO_3) каталізатори, нанесені на оксид алюмінію.

Активний стан каталітичної системи досягається після активації сульфідування оксидними сполуками. Умови експлуатації цих сполук такі: температурний інтервал 300 ÷ 400 °С як при атмосферному, так і при підвищеному тиску (до 3,92 МПа), об'ємна швидкість 1000 ÷ 5000 год$^{-1}$.

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

$$ZnO + H_2S \leftrightarrow ZnS + H_2O; \quad (2.5)$$

$$ZnO + COS \leftrightarrow ZnS + CO_2; \quad (2.6)$$

$$2\,ZnO + CS_2 \leftrightarrow 2\,ZnS + CO_2. \quad (2.7)$$

Термодинамічні дані зміни констант рівноваги реакцій (1.5) ÷ (1.7) в температурному інтервалі 200 ÷ 600 °С показують, що взаємодія сірчистих сполук з оксидом цинку фактично є незворотними, а тому існує можливість повного очищення газу від цих домішок [3].

Утворений сульфід цинку, як і оксид, в відновному середовищі стабільний, при температурах до 800 °С термічна дисоціація і відновлення їх не спостерігається. Оксиди карбону не взаємодіють з оксидними сполуками цинку, однак процес поглинання сірки при наявності парів води сповільнюється.

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

в сорбент сполук міді дозволило знизити температуру процесу очищення від 400 °С до 200 ÷ 280 °С. При цьому об'ємна швидкість газу для повного очищення зберігається рівною 1000 год$^{-1}$ і сірковмісність – не менше 15% (мас.) загальної маси сорбенту. Для більш повного використання поглинача очистку проводять в двох послідовно працюючих апаратах.

Усе більше практичне застосування знаходять адсорбційні способи очищення з використанням цеолітів. Метод адсорбції домішок на синтетичних цеолітах ґрунтується на зворотній сорбції сполук сірки з газу з подальшою регенерацією поглиначів пропусканням водяної пари, повітря, очищеного газу або інших агентів при підвищеній температурі, а саме 150 ÷ 350 °С.

Висока ефективність очищення газу від сіркоорганічних сполук досягається при вживанні рідкого абсорбенту М-метилпіролідону під тиском 0,7 ÷ 7,0МПа та при температурі 30 ÷ 40 °С. Відпрацьований абсорбент регенерують, знижуючи тиск до 0,1 ÷ 0,3 МПа та обробляючи водяною парою при температурі 110 ÷ 150 °С.

2.2. Розрахунок матеріального балансу очищення

Мета розрахунку: складання матеріального балансу, процесу очищення природного газу від сірковмісних сполук.

Вихідні дані:

Продуктивність одного агрегату, Q– 1500 т NH_3/добу;

Витрата природного газу на технологічний процес, R – 650 нм^3/1 т NH_3;

Сумарна концентрація сполук сірки в природному газі, $C_{сполз}$ – 55 мгS/нм^3;

Концентрація C_2H_5SH в природному газі, C_{C2H5SH} – 20 мгS/нм^3;

Концентрація COS в природному газі, C_{COS} – 20 мгS/нм^3;

Концентрація CS_2 в природному газі, C_{CS2} – 15 мгS/нм^3;

Концентрація H_2S після адсорбції, C_{H2S} – 0,5 мгS/нм^3;

Витрата АВС, $R_{АВС}$ – 10% від витрати природного газу (нм^3/год);

Об’ємні відсотки сполук в природному газі наведено в таблиці 2.1

Таблиця 2.1 – Об’ємні відсотки сполук в природному газі

Компонент	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	N_2	CO_2
Об’ємний відсоток, %	93,70	3,20	1,14	0,32	0,11	1,45	0,08

Першою стадією очищення природного газу є очищення від органічних сполук сірки каталітичним гідруванням за реакціями:

$$C_2H_5SH + H_2 = H_2S + C_2H_6 \quad (2.6)$$

$$COS + H_2 = H_2S + CO \quad (2.7)$$

$$CS_2 + 4H_2 = 2H_2S + CH_4 \quad (2.8)$$

1) Витрата технологічного природного газу:

$$R_p = R \cdot Q;$$

де R – витрата природного газу на технологічний процес, нм^3/1 т NH_3;

Q – продуктивність одного агрегату, нм^3/1 т NH_3.

$$R_p = \frac{97500}{24} = 40625 \frac{нм^3}{год.}$$

2) Витрата кожного компоненту в природному газі з урахуванням їх об'ємних відсотків і молярних мас:

$$V_i = \frac{R_p \cdot C_i}{100}, \frac{нм^3}{год};$$

де R_p – витрата реакційного природного газу, нм^3/добу;

C_i – об'ємні відсотки сполук в природному газі, %.

$$m_i = \frac{V_i \cdot M_i}{22{,}4} = \frac{кг}{год};$$

де V_i – витрата кожного компоненту в природному газі, нм^3/год;

M_i – молярна маса компоненту, кг/кмоль.

3) Сумарна концентрація сполук сірки і концентрація окремих компонентів в кг/год з урахуванням витрати природного газу:

$$\sum m_{сполs} = \frac{C_{сполs} \cdot R}{24 \cdot 1000}, \frac{кг}{год};$$

де $C_{сполs}$ – сумарна концентрація сполук сірки в природному газі, мгS/нм^3;

4) Витрата азото-водневої суміші на технологічний процес:

$$V_{ABC} = \frac{R_{ABC} \cdot R_p}{100}, \frac{нм^3}{год}.$$

R_{ABC} – витрата АВС, %.

5) Витрата H_2 на гідрування органічних сполук сірки за реакціями 2.6 – 2.8:

$$m_{H2}{}^{(i)} = \frac{m_i \cdot x}{M_{H_2}}, \frac{кг}{год};$$

де x – стехіометричний коефіцієнт, згідно реакції,

m_i – маса сірковмісної сполуки, яка гідрується, кг/год.

6) Сумарна витрата H_2 на гідрування:

$$\sum m_{H2} = 0{,}02 + 0{,}02 + 0{,}04 = 0{,}08 \frac{кг}{год};$$

$$\sum V_{H2} = \frac{0{,}08 \cdot 22{,}4}{2} = 0{,}94 \frac{нм^3}{год}.$$

7) Розрахунок H_2S по стехіометрії за реакціями 2.6 – 2.8:

$$m_{H_2S}{}^{(i)} = \frac{m_i \cdot x}{M_{H_2S}}, \frac{кг}{год};$$

де х – стехіометричний коефіцієнт, згідно реакції,

m_i – маса сірковмісної сполуки, яка гідрується, кг/год.

8) Сумарна кількість H_2S :

$$\sum m_{H2S} = 0{,}31 + 0{,}33 + 0{,}39 = 1{,}43 \frac{кг}{год}; \quad \sum V_{H2S} = \frac{1{,}43 \cdot 22{,}4}{34} = 0{,}94 \frac{нм^3}{год}.$$

9) Розрахунок CO, C_2H_6 і CH_4, що утворились за реакціями 2.7, 2.6 і 2.8:

$$m_{CO} = \frac{0{,}58 \cdot 28}{60} = 0{,}27 \frac{кг}{год}; \quad V_{CO} = \frac{0{,}27 \cdot 22{,}4}{28} = 0{,}22 \frac{нм^3}{год};$$

$$m_{C2H6}{}^{(1)} = \frac{0{,}58 \cdot 30}{62} = 0{,}28 \frac{кг}{год}; \quad m_{CH4}{}^{(3)} = \frac{0{,}44 \cdot 16}{76} = 0{,}09 \frac{кг}{год};$$

Розрахунок сумарної кількості C_2H_6 та CH_4 проводиться з урахуванням їх початкової кількості:

$$m_{C2H6}{}^{k} = 0{,}28 + 1741{,}1 = 1741{,}35 \frac{кг}{год}; \quad V_{C2H6}{}^{k} = \frac{1741{,}4 \cdot 22{,}4}{30} = 1300{,}21 \frac{нм^3}{год};$$

$$m_{CH4}{}^{k} = 0{,}09 + 27189{,}73 = 27189{,}82 \frac{кг}{год}; \quad V_{CH4}{}^{k} = \frac{7189{,}82 \cdot 22{,}4}{16} = 38065{,}75 \frac{нм^3}{год}.$$

10) Розрахунок АВС, що не прореагувала:

$$V_{АВСнепр.} = V_{АВС} - \sum V_{H_2}, \frac{нм^3}{год}.$$

де $V_{АВС}$ – витрата азото-водневої суміші на технологічний процес, нм^3/год; $\sum V_{H2}$ – сумарна витрата водню, нм^3/год.

Матеріальний баланс очищення природного газу (ПГ) від органічних сполук сірки каталітичним гідруванням наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Матеріальний баланс очищення ПГ від органічної сірки

Прихід					Витрата				
	кг /год	% мас.	м^3/год	% об.		кг /год	% мас.	м^3/год	% об.
CH_4	m_{CH4}		V_{CH4}		CH_4	m_{CH4}^{k}		V_{CH4}^{k}	
C_2H_6	m_{C2H6}		V_{C2H6}		C_2H_6	m_{C2H6}^{k}		V_{C2H6}^{k}	
C_3H_8	m_{C3H8}		V_{C3H8}		C_3H_8	m_{C3H8}		V_{C3H8}	
C_4H_{10}	m_{C4H10}		V_{C4H10}		C_4H_{10}	m_{C4H10}		V_{C4H10}	
C_5H_{12}	m_{C5H12}		V_{C5H12}		C_5H_{12}	m_{C5H12}		V_{C5H12}	
N_2	m_{N2}		V_{N2}		N_2	m_{N2}		V_{N2}	
CO_2	m_{CO2}		V_{CO2}		CO_2	m_{CO2}		V_{CO2}	
Спол.S:	$\sum m_{спол.S}$				H_2S	$\sum m_{H2S}$		$\sum V_{H2S}$	
C_2H_5H	m_{C2H5SH}								
COS	m_{COS}								
CS_2	m_{CS2}								
АВС:			$V_{АПС}$		АВСнеп			$V_{АПСнепр.}$	
H_2			$\sum V_{H2}$		CO	m_{CO}		V_{CO}	
$\sum$		100	$V0$	100	$\sum$		100		100

Контрольний розрахунок наведено в таблиці 2.3

Таблиця 2.3 – Контрольний розрахунок гідрування сірковмісних сполук

Прихід					Витрата				
	кг /год	% мас.	м^3/год	% об.		кг /год	% мас.	м^3/год	% об.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CH_4	27189	87,4	38065	85,2	CH_4	27189,8	87,363	38065,74	85,2
C_2H_6	1741,1	5,6	1300,	2,9	C_2H_6	1741,34	5,595	1300,19	2,9
C_3H_8	909,7	2,9	463,1	1,0	C_3H_8	909,71	2,923	463,12	1,0
C_4H_{10}	336,6	1,1	130,	0,3	C_4H_{10}	336,60	1,082	130,0	0,3
C_5H_{12}	143,6	0,5	44,7	0,1	C_5H_{12}	143,63	0,462	44,6	0,1

Продовження таблиці 2.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N_2	736,3	2,4	589,1	1,3	N_2	736,32	2,366	589,06	1,3
CO_2	63,8	0,2	32,5	0,07	CO_2	63,83	0,205	32,5	0,073
Спол.S:	1,45	0,005			H_2S	0,967	0,003	0,63	0,001
C_2H_5H	0,54	36,4							
COS	0,54	36,4							
CS_2	0,41	27,3							
АВС:			4062,5	9,1	АВСнеп			4061,6	9,089
H_2			0,88	0,002	CO	0,253		0,202	0,0001
∑	31122,4	100	44688	100	∑	31122,7	99,998	44687,7	100,00

Друга стадія очищення проводиться в адсорберах за допомогою хемосорбції на ZnO за реакцією:

$$ZnO + H_2S = ZnS + H_2O \qquad (2.9)$$

11) Перевести витрату H_2S (таблиця 2.2) в мг/год і дм^3/год:

$$m_{H2S} = 0{,}967 \cdot 1000000 = 967000 \frac{мг}{год}; \; V_{H2S} = 0{,}637 \cdot 1000 = 637 \frac{дм^3}{год}.$$

12) Перевести концентрацію H_2S після адсорбції в мг/год і дм^3/год:

$$m_{H2Sk} = \frac{0{,}5 \cdot 650 \cdot 1500}{24} = 20312{,}5 \frac{мг}{год}; \quad V_{H2Sk} = \frac{20312{,}5 \cdot 22{,}4}{34} = 13382{,}3 \frac{дм^3}{год};$$

13) Витрата H_2S, що адсорбувалась:

$$m_{H2S}{}^{адс} = m_{H2S} - m_{H2Sk}, \frac{мг}{год};$$

$$V_{H2S}{}^{адс} = \frac{m_{H_2S} \cdot 22{,}4}{M_{H_2S}}.$$

Матеріальний баланс очищення природного газу від H_2S адсорбцією на ZnO наведено в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Матеріальний баланс адсорбційного очищення ПГ від H_2S

Прихід					Витрата				
	мг /год	% мас.	дм^3/год	% об		мг /год	% мас.	дм^3/год	% об.
H_2S	m_{H2S}	100	V_{H2S}	100	H_2S	m_{H2S_k}		V_{H2S_k}	
					H_2Sадс.	$m_{H2S}^{адс}$		$V_{H2S}^{адс}$	
∑	m_{H2S}	100	V_{H2S}	100	∑	Σm_{H2S}	100	ΣV_{H2S}	100

Контрольний розрахунок наведено в таблиці 2.5:

Таблиця 2.5 – Контрольний розрахунок адсорбції сірководню

Прихід					Витрата				
	мг /год	% мас.	дм$_3$/год	% об.		мг /год	% мас.	дм$_3$/год	% об.
H_2S	967474	100	637,4	100	H_2S	20312,50	2,10	13382,35	2,1
					H_2Sадс	947161,8	97,90	624012,4	97,90
Всього	967474	100	637,4	100	Всього	967474,3	100,0	637394,8	100,0

2.3. Розрахунок теплового балансу виробництва

Метою здійснення теплового балансу є визначення кількості м^3 топкового природного газу, що витрачається на підігрів природного газу до 400 ºС у вогневому підігрівачі.

Реакцію спалювання топкового природного газу можна представити наступним рівнянням:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O. \quad (2.10)$$

Вихідні дані:

Теплотворна здатність палива q = 31 000 кДж/ м^3;

Початкова температура природного газу на вході у вогневий підігрівач t_0 = 30 ºС;

Середня теплоємність природного газу і продуктів спалювання $\overline{Cp}_{ПГ}$ =36кДж/(кмоль·град);

Середня теплоємність димових газів $\overline{Cp}_{ДГ}$ = 33,6 кДж/(кмоль·град);

Температура димових газів $t_{ДГ}$ = 250 ºС;

Кінцева температура природного газу на виході із вогневого підігрівача $t_к$ = 400 ºС.

Рівняння теплового балансу [6]:

$$Q_{\text{природного газу(поч)}} + Q_{\text{реакції}} = Q_{\text{природного газу(кін)}} + Q_{\text{димових газів}} \quad (2.6)$$

$$Q_{пг(поч)} = \frac{V_0}{22,4} \cdot \overline{Cp}_{ПГ} \cdot t_0$$

$$Q_{реакції} = x \cdot q$$

$$Q_{пг(кін)} = \frac{V_0}{22,4} \cdot \overline{Cp}_{ПГ} \cdot t_к$$

$$Q_{дг} = \frac{V_{ДГ}}{22,4} \cdot \overline{Cp}_{ДГ} \cdot t_{ДГ}$$

$$\frac{V_0}{22,4} \cdot \overline{Cp}_{ПГ} \cdot t_0 + V_{пг}^{поч} \cdot q = \frac{V_0}{22,4} \cdot \overline{Cp}_{ПГ} \cdot t_к + \frac{V_{ДГ}}{22,4} \cdot \overline{Cp}_{ДГ} \cdot t_{ДГ}, \quad (2.7)$$

де V_0 – об'єм природного газу, що поступає на підігрів у вогневий підігрівач, нм^3/год, V_0=44688,38 ;

$V_{пг}^{поч.}$ – об'єм паливного природного газу, що витрачається на підігрів природного газу до 400 ºС у вогневому підігрівачі, нм^3/год;

Приймаємо, що $V_{ДГ} = 12 \cdot V_{пг}^{поч.}$, нм^3/год.

За допомогою методу підбору даних з теплового балансу визначити $V_{пг}^{поч.}$

$V_{пг}^{поч.}$ = 1002,8 нм^3/год.

Тепловий баланс для процесу спалювання природного газу киснем повітря наведено в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 – Таблиця теплового балансу спалювання природного газу

Прихід			Витрата		
	кДж/год	%		кДж/год	%
Qпг (поч)	$Q_{пг(поч)}$		Qпг (кін)	$Q_{пг(кін)}$	
Qр-ції	$Q_{реакції}$		Qдим.г.	$Q_{дг}$	
∑		100	∑		100

Контрольний розрахунок наведено в таблиці 2. 7:

Таблиця 2.7 – Контрольний розрахунок теплового балансу

Прихід			Витрата		
	кДж/год	%		кДж/год	%
Qпг (поч)	2154618,2	6,48	Qпг (кін)	28728242	86,42
Qр-ції	31086126	93,51	Qдим.г.	4512502	13,57
∑	33240744	100	∑	33240744	100

3 КОНВЕРСІЯ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

3.1. Теоретичні відомості

Неповним окисненням метану і його гомологів можна отримати водень і оксид карбону (II). В якості вихідної сировини, що містить вуглеводні, можуть служити природний газ, попутні гази нафтовидобутку, гази нафтохімічної переробки, коксовий газ, а також синтез-газ, що утворюється при комплексній переробці природного газу з метою отримання ацетилену. У таблиці 3.1 наведено склад різних газів, придатних в якості сировини для отримання азотоводневої суміші [7].

Таблиця 3.1 – Склад вуглеводневих газів, % (об.)

Газ	Метан і його гомологи	Олефіни	H_2	CO_2	CO	N_2
Природний	95 ÷ 98	0 ÷ 0,04	–	0,1÷2,0	–	1÷4
Попутні гази нафтовидобутку	54 ÷ 65	22 ÷ 32	–	–	–	12÷13
Після газифікації мазута	0,2 ÷ 0,3	–	43÷47	3÷13	37÷46	0,2÷0,3
Коксовий	24 ÷ 28	1,5 ÷ 3	55÷62	2÷3	5÷8	3÷5
Синтез-газ після піролізу метану і виділення ацетилену	5 ÷ 8	–	55÷63	3÷5	27÷30	1,5÷2

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

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3\,H_2 - 206{,}19\ кДж; \quad (3.1)$$

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2\,CO + 2\,H_2 - 247{,}36\ кДж; \quad (3.2)$$

$$CH_4 + 0{,}5\,O_2 \leftrightarrow CO + 2\,H_2 + 35{,}65\ кДж. \quad (3.3)$$

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

$$C_nH_{2n+2} + n\,H_2O \leftrightarrow (2n+1)\,H_2 + n\,CO. \quad (3.4)$$

При термодинамічному дослідженні реакції конверсії метану з водяною парою слід враховувати одночасне протікання реакції взаємодії утвореного оксиду карбону (II) з водяною парою:

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 + 41{,}17 \text{ кДж}. \qquad (3.5)$$

Нижче наведено розрахунок рівноважного складу газу за цими двома реакціями.

Раніше розрахунки константи рівноваги, записані за законом діючих мас, проводились за значенням парціальних тисків, вираженим в атмосферах. Відповідно, для реакції (3.1) константа рівноваги виражалася в [атм]:

$$K_p^{(1)} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}. \qquad (3.6)$$

Щоб отримати термодинамічні безрозмірні константи рівноваги, чисельно рівні таким за законом діючих мас, необхідно парціальні тиски виразити в відносних, безрозмірних величинах. Для цього парціальні тиски відносять до стандартного тиску: $p_{відн} = p / p^0$ де $p_{відн}$ - відносний безрозмірний тиск, p - тиск, виражений в технічних атмосферах або інших одиницях, p^0 - стандартний тиск в тих же одиницях, що і р. При вираженні парціальних тисків в технічних атмосферах за стандартний тиск приймають $p^0 = 1$ кг /см^3, тоді $p_{відн} = p / p^0 = P$.

Приймемо для розрахунку вихідну парогазову суміш, що складається з 1 моль CH_4 і n моль H_2O, і позначимо: x - ступінь перетворення метану, y – ступінь перетворення оксиду карбону (II) в мольних частках. При рівновазі числа молей і парціальний тиск кожного з компонентів становитимуть [7]:

Таблиця 3.2 – Число моль і парціальний тиск кожного з компонентів газової суміші.

Компонент	Число молей	Парціальний тиск, МПа
CH_4	$1 - x$	$(1 - x) \cdot p_{отн} \cdot (1 + n + 2x)$
CO	$1 - y$	$(x - y) \cdot p_{отн} \cdot (1 + n + 2x)$
CO_2	y	$y \cdot p_{отн} \cdot (1 + n + 2x)$
H_2	$3x + y$	$(3x + y) \cdot p_{отн} \cdot (1 + n + 2x)$
H_2O	$n - x - y$	$(n - x - y) \cdot p_{отн} \cdot (1 + n + 2x)$
Всього	$1 + n + 2x$	$p_{отн}$

Згідно із законом діючих мас можна записати:

$$K_p^{(1)} = \frac{(x-y)\cdot(3x+y)^3 \cdot p_{OTH}^2 \cdot (1+n+2x)^2}{(1-x)\cdot(n-x-y)}; \quad (3.7)$$

$$K_p^{(2)} = \frac{y\cdot(3x-y)}{(x-y)\cdot(n-x-y)}. \quad (3.8)$$

Числові значення констант рівноваги Кр (1) і Кр (2) можна обчислити для будь-якої температури по рівняннях:

$$\lg K_p^{(1)} = -\frac{9840}{T} + 8{,}343\cdot\lg T - 2{,}059\cdot10^{-3}\cdot T + 0{,}178\cdot10^{6}\cdot T^2 - 11{,}96; \quad (3.9)$$

$$\lg K_p^{(2)} = \frac{2217{,}5}{T} + 0{,}297\cdot\lg T - 0{,}3525\cdot10^{-3}\cdot T + 0{,}0508\cdot10^{6}\cdot T^2 - 3{,}26. \quad (3.10)$$

Для розрахунку рівноважного складу газу необхідно вирішити два рівняння з двома невідомими x і y, задаючись значеннями величин Т, К, n у вихідному газі і тиском Р. Нехай Т = 1000 К, тиск атмосферний (Р = 98066,5 Па), n = 2, x = 0,9498, y = 0,2484. За знайденим значенням x і y число молей компонентів і рівноважний склад газу:

Таблиця 3.3 – Рівноважний склад газу

Компонент	Кількість моль	Вміст в газі, % (об.)
CH_4	$1 - x = 0{,}0502$	1,02
CO	$1 - y = 0{,}7014$	14,32
CO_2	$y = 0{,}2484$	5,07
H_2	$3x + y = 3{,}0978$	63,23
H_2O	$n - x - y = 0{,}8018$	16,36
Всього	$1 + n + 2x = 4{,}8996$	100

Користуючись зазначеним методом, можна розрахувати рівноважний склад газу, одержуваного в різних умовах проведення процесу конверсії метану. У таблиці.3.4 наведено залежність рівноважного складу конвертованого газу від температури при n = 2, Р = 0,1 МПа,).

Таблиця 3.4 - Рівноважний склад конвертованого газу при конверсії метану водяною парою.

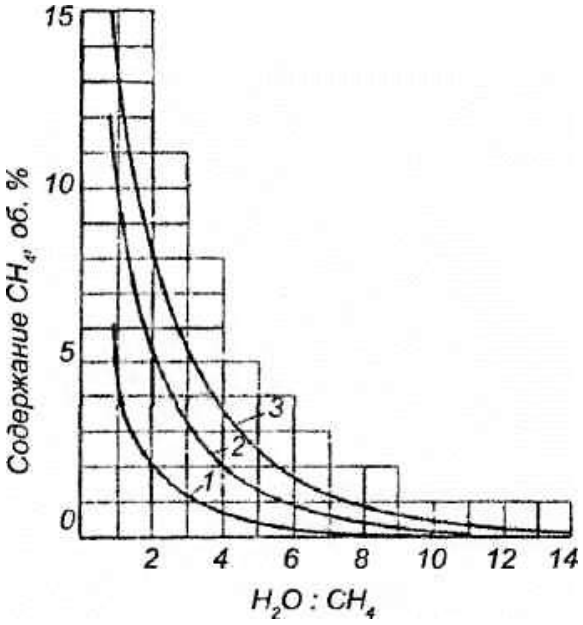
T, К	Ступінь перетворення, %		Склад рівноважної парогазової суміші , % (об.)				
	CH_4	CO	CH_4	CO	CO_2	H_2	H_2O
800	38,80	29,98	16,21	2,36	7,94	38,74	34,75
900	75,90	32,90	5,33	9,51	7,28	57,71	20,17
1000	94,98	24,84	1,02	14,32	5,07	63,23	16,36
1100	99,50	19,24	0,10	16,06	3,86	63,68	16,28

Як видно з таблиці 3.4, здійснення конверсії метану і оксиду карбону (II) водяною парою в одному конверторі (в один щабель) з високим виходом водню неможливо, так як при знижених температурах конверсії в продуктах реакції залишається значна кількість не прореагованого метану, а при підвищених – міститься багато оксиду карбону (II). Іншими словами, ендотермічний процес по реакції (3.1) вигідно вести при високій, а по реакції (3.5) – при низькій температурі. Тому на практиці отримання водню з природного газу здійснюють в два етапи. На першому етапі конверсію метану проводять при високих температурах (не нижче 1100 К), щоб забезпечити високу ступінь перетворення метану в оксид карбону (II) і водень [вміст залишкового метану не більше 0,5% (об.)] На другому етапі, що проводиться при низьких температурах, здійснюється екзотермічна реакція - конверсія оксиду карбону (II) (средньотемпературна конверсія при 330÷380 °С, низькотемпературна – при 180÷280 °С).

При виробництві водню для синтезу аміаку з H_2 і N_2 перший етап – конверсію метану – здійснюють в два ступені: перший ступінь – водяна конверсія в трубчатих печах з неповним перетворенням метану [залишковий вміст метану 6÷8% (об.)]; другий ступінь – повітряна конверсія в шахтному конверторі. При цьому кисень повітря служить окислювачем метану, а азот входить в кінцевому підсумку до складу азотоводородной суміші, що йде на синтез аміаку.

Істотний вплив на ступінь перетворення метану надає застосування надлишку водяної пари. На рисунку 3.1 представлено графік залежності рівноважного вмісту залишкового метану в конвертованому газі від кількості водяної пари у вихідній суміші при різному тиску.

При конверсії гомологів метану витрата водяної пари зростає зі збільшенням числа атомів вуглецю в вихідному вуглеводні. На практиці конверсію метану і його гомологів проводять при надлишку водяної пари понад стехіометричного. З підвищенням температури відносна витрата водяної пари може бути зменшена внаслідок зсуву рівноваги реакції в сприятливу сторону і збільшення швидкості процесу [4].



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

Рисунок 3.1 – Залежність концентрації залишкового метану від відношення H_2O:CH_4 при каталітичній конверсії метану при температурі t=827 °С

Виходячи з економічних міркувань, пов'язаних з використанням енергії стиснення природного газу, а також з метою зменшення розмірів апаратів, конверсію метану проводять при підвищених тисках (1,5÷4,0 МПа). При цьому, однак, для реакції (3.1), що йде зі збільшенням числа моль, підвищення тиску зрушує рівновагу в несприятливу сторону. Тому процес конверсії доводиться вести при трохи підвищених температурах. Дані про вплив тиску на рівноважний склад конвертованого газу наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 - Вплив тиску на рівноважний склад конвертованого газу при Т = 1000 К, n = 2

$P_{відн}$	$P = p_{відн} \cdot p^0$, МПа	Ступінь перетворення, %		Рівноважний склад газу, % (об.)				
		CH_4	CO	CH_4	CO	CO_2	H_2	H_2O
1	0,1	94,98	24,84	1,02	14,32	5,07	63,23	16,36
10	1,0	54,31	25,09	11,18	7,15	6,14	46,01	26,52
20	2,0	41,55	22,73	15,26	4,91	5,93	38,47	35,43
30	3,0	36,16	23,00	17,15	3,80	5,90	35,05	38,10

Метан можна піддавати конверсії вуглекислим газом по реакції (3.2). Для порівняння з конверсією водяною парою наведено розрахунок рівноважного

складу газу при конверсії метану вуглекислим газом при Т = 1000 К, n = [CO2]: [CH4] = 2 і Р = 0,1 МПа:

Таблиця 3.6 – Розрахунок рівноважного складу газу при конверсії метану вуглекислим газом при Т = 1000 К, n = [CO2]: [CH4] = 2 і Р = 0,1 МПа

Ступінь перетворення		Рівноважний склад, % (об.)				
CH_4	CO_2	CH_4	CO	CO_2	H_2	H_2O
90,05	12,53	2,07	40,12	20,29	34,91	2,61

Неповне окиснення метану з утворенням оксиду карбону (II) і водню можливо за допомогою кисню в якості окислювача по реакції (3.3). Істотною відмінністю процесу кисневої конверсії метану є його екзотермічність, що дозволяє проводити конверсію автотермічно, без підведення теплоти ззовні. Значення констант рівноваги неповного окиснення метану киснем змінюються від $4{,}3 \cdot 10^{13}$ при 400 К до $1{,}5 \cdot 10^{11}$ при 1400 К. Ці значення настільки великі, що реакцію можна вважати практично незворотною. Зміна температури процесу мало позначається на складі конвертованого газу. Важливим фактором, є зміна мольного співвідношення [O2]: [CH4]. При значному надлишку кисню погіршується склад газу за рахунок збільшення вмісту CO_2. Практично підтримується 10-25% -й надлишок кисню в порівнянні з стехіометричним.

Конверсія метану може бути здійснена сумішшю окиснювачів: кисню з водяною парою або кисню з водяною парою і оксидом карбону (IV). У тому випадку, коли очищений конвертований газ направляється на синтез аміаку, до вказаних сумішей окиснювачів додають повітря як джерело азоту для утворення азотоводневої суміші.

Розрахунок рівноважного складу газу визначається, як і в разі конверсії метану водяною парою, реакціями (3.1) і (3.5).

Розрахунковий рівноважний склад конвертованого газу, отриманого при конверсії метану сумішшю окиснювачів різного складу при Т = 1000 К і атмосферному тиску, наведено в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 - Зміна рівноважного складу газу від відношення окиснювачів в вихідному газі

Вихідна суміш, моль окиснювача на 1 моль метану				Ступінь перетворення, %		Рівноважний склад газу, % (об.)					
H_2O	O_2	N_2	CO_2	CH_4	CO	CH_4	CO	CO_2	H_2	H_2O	N_2
1	0,6	–	–	98,00	35,03	0,5	15,90	8,85	52,79	21,96	–
1	0,6	2,26	–	98,84	29,09	0,19	11,21	4,66	33,01	14,80	36,13
1	0,6	0,9	–	98,69	35,97	0,27	12,87	7,38	43,50	17,63	18,47
1	–	–	1	98,06	29,90	0,80	25,59	14,25	52,48	6,88	–

На практиці парову, вуглекислотну і пароповітряну конверсії проводять в трубчатих печах з підведенням теплоти за рахунок спалювання частини природного газу, що пов'язано з ендотермічністю процесу. Що стосується парокисневоповітряної конверсії, то її проводять в шахтних конверторах в одину ступінь [7].

Каталізатори конверсії метану

Для процесу конверсії метану розроблено та запропоновано різні каталізатори. Кращими каталізаторами для прискорення реакцій конверсії метану вважаються нікелеві, нанесені на різні підкладки. Випробування кобальту, заліза, хрому, молібдену і вольфраму в якості каталізуючих компонентів показали, що вони хоча і надають 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 отримання каталізатора з достатньою механічною міцністю і високорозвиненою поверхнею. Найбільше застосування в якості носіїв знайшли: оксид алюмінію (глинозем), шамот, периклаз (плавлений оксид магнію) і кизельгур. Кращими промоторами (активаторами) нікелевого каталізатора, нанесеного на оксид алюмінію, виявилися MgO, Al_2O_3, Cr_2O_3, ThO_2.

На вітчизняних заводах каталітичну конверсію метану проводять на нікелевих каталізаторах типу ГІАП-3, розроблених Державним інститутом азотної промисловості (ГІАП). Каталізатори готують шляхом просочення високопрокаленного таблетованого α-$A1_2O_3$ розчинами нітратів алюмінію і нікелю. При сушінні і помірному прожаренні нітрат алюмінію розкладається з утворенням на поверхні носія плівки γ-$A1_2O_3$, а нітрат нікелю – з утворенням NiO. При подальшому відновленні NiO відновлюється до елементарного нікелю.

Стадія відновлення нікелевих каталізаторів легко здійснюється воднем за температури близько 670 К. Для відновлення можна також застосовувати суміш метану з водяною парою, проте при цьому, процес необхідно проводити при більш високих температурах (близько 600÷800 °С). Якщо в процесі приготування каталізатора утворився алюмінат нікелю, то його відновлення протікає дуже повільно. У таких випадках відновлення проводять при більш високих температурах. Готовий каталізатор містить 5% Ni (активний компонент), 94% α-$A1_2O_3$ (носій), 1% γ-$A1_2O_3$ (промотор). В даний час розроблені і застосовуються вдосконалені наносні нікелеві каталізатори, наприклад ГІАП-3-6Н, ГІАП-16 і ін.

Конверсію метану з різними окислювачами проводять в присутності каталізаторів, за винятком високотемпературної конверсії, здійснюваної при 1300÷1500 °С. У цьому випадку процес з достатньою швидкістю окиснення метану протікає без каталізатора.

Щоб уникнути зниження активності каталізатора вміст оксиду кремнію в носії повинен бути не більше 0,5%, так як при температурах понад 900 °С нікель утворює з SiO_2 неактивний силікат нікелю. Небажана також присутність сульфату кальцію, який при відновленні може виділяти сірководень, що отруює каталізатор.

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

У процесі конверсії природного газу водяною парою і оксидом карбону (IV) на нікелевих каталізаторах можуть виникнути умови, при яких почнеться утворення твердої фази – вуглецю. Випадання вільного вуглецю призводить до зниження активності каталізатора, механічного руйнування гранул, зростання гідравлічного опору шару каталізатора. Тому необхідно суворе дотримання умов, що виключають сажоутворення в процесі конверсії вуглеводнів.

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

Як показали лабораторні дослідження, при подвійному надлишку водяної пари (в порівнянні з стехіометричним), конверсія вуглеводневих газів, що містять до 7÷8% об. олефінів, на нікелевих каталізаторах протікає в області температур вище 700 °С без виділення вільного вуглецю. При цих умовах швидкість реакції окиснення вуглецю водяною парою на нікелевому каталіза-

торі більше, ніж швидкість розпаду олефінів до вуглецю (особливо при вмісті в каталізаторі калію або інших лужних металів).

При температурі нижче 700 °С і нестачі окиснювачів утворюється дрібнодисперсний пухкий вуглець, здатний проникати у внутрішні пори каталізатора і руйнує його.

Відкладений на поверхні каталізатора вуглець у вигляді коксу і сажі може бути видалений пропусканням через каталізатор водяної пари. У деяких випадках можлива обробка завуглецьованих каталізаторів сумішшю водяної пари і повітря при зниженому тиску, причому щоб уникнути надмірного перегріву каталізатора вміст кисню в пароповітряної суміші не повинен перевищувати 3÷5%.

Всі носії каталізаторів як змішаного, так і нанесеного типу є пористими тілами з різним ступенем пористості. Оскільки процес каталітичного риформінгу, через його виключно високу швидкость, протікає у зовнішній дифузійній області, безпосередньо в процесі конверсії беруть участь тільки великі відкриті пори на глибину не більше 1 мм від зовнішньої поверхні гранул каталізатора. Обсяг дрібних пор вносить незначний вклад в показник ступеня конверсії при заданих параметрах процесу. Але при завуглецьовуванні саме ці пори є головною причиною руйнування гранул. Тому перед розробниками каталізаторів завжди стояла проблема поліпшення пористої структури носія.

Відомим методом регулювання пористої структури носія є введення вигоряючих добавок, які вже на стадії випалу носіїв формують великопористу структуру. Добре себе зарекомендували каталізатори ГІАП-8 і КСН. Їх виробляють із застосуванням вигоряючими добавок у вигляді тонких фракцій деревної тирси (ГІАП-8) або коксу. Крім того, що ці каталізатори володіють меншою чутливістю до завуглецьовування, вони виявляють виключно високу стійкість до різких перепадів температур. Це особливо важливо для верхнього шару каталізатора у вторинному риформінгу. Найбільшого поширення набув каталізатор ГІАП-8, розроблений М. А. Шполянським з співробітниками [4].

Кінетика процесу конверсії метану

В даний час на вітчизняних заводах найбільше застосування знаходять промислові методи отримання водню шляхом конверсії природного газу, що складається в основному з метану, за допомогою різних окислювачів. Найбільш рентабельним з них за витратами електроенергії є парова каталітична конверсія метану. Як встановлено попередніми дослідженнями ГІАП, в умовах гетерогенно-каталітичного процесу конверсія метану водяною парою по реакції (3.1) протікає послідовно через такі проміжні стадії:

$$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2;$$

$$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2;$$

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2.$$

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

Швидкість окиснення метану водяною парою на нікелевому каталізаторі в інтервалі температур 400÷700 °С описується емпіричним диференціальним рівнянням:

$$-\frac{p_{CH_4}}{d\tau} = k \cdot \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}{10 \cdot p_{H_2} + p_{H_2O}}, \quad (3.11)$$

де р з відповідним індексом - поточні парціальні тиски реагентів;

k - константа швидкості;

τ - час реакції, с.

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

$$k = 1{,}3 \cdot 10^{18} \cdot \exp\left(\frac{96{,}3}{R \cdot T}\right) \cdot c^{-1}, \quad (3.12)$$

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

R — газова стала, Дж/(моль·К).

В. Ейкерс і Д. Кемп, використовуючи нікелевий каталізатор на кизельгурі, вивчали вплив концентрації на швидкість реакції при температурі 640 °С і атмосферному тиску. Вони встановили, що реакція конверсії метану має перший порядок по метану і що реакція конверсії оксиду карбону (II) протікає дуже повільно. Було висунуто припущення, що хемосорбція CH_4 або розщеплення його на радикали CH_2 і H_2 є стадією, що лімітує швидкість процесу.

Н. М. Бодров, Л. О. Акельбаум, М. І. Тьомкін, досліджуючи кінетику конверсії метану водяною парою на нікелевій основі в якості каталізатора при температурах 800°С і 900°С, знайшли, що дослідні дані задовільно описуються рівнянням для швидкості реакції:

$$w = k \frac{p_{CH_4}}{1 + a\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right) + b \cdot p_{CO}}, \quad (3.13)$$

При чому при 900 °С a = 0,5, b = 2; при 1170 К a = 0,2, b = 0.

Ті ж автори вивчали кінетику на нанесеному нікелевому каталізаторі, при цьому виявилося досить точним просте кінетичне рівняння:

$$w = k \cdot p_{CH_4}. \tag{3.14}$$

Енергія активації, певна при температурах 800-900 °С, виявилася рівною 76,6 кДж/моль.

Досить докладні дослідження кінетики процесу конверсії метану водяною парою проведені в Харківському політехнічному інституті академіком В. І. Атрощенко з співробітниками. Дослідження проводили при атмосферному і підвищеному тиску в присутності нікелевих каталізаторів типу ГІАП-3. Найбільш вірогідним автори вважають окислювально-відновний механізм процесу, що протікає через проміжні реакції взаємодії реагентів з активним компонентом каталізатора - нікелем. Деталізований варіант двухстадійного процесу може бути представлений рівняннями реакцій:

$$Ni + H_2O \leftrightarrow NiO + H_2;$$

$$NiO + CH_4 \leftrightarrow HNiOCH_3;$$

$$HNiOCH_3 \leftrightarrow CO + 2\,H_2 + Ni;$$

$$\overline{CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3\,H_2.}$$

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

$$Ni + CH_4 + H_2O \leftrightarrow HNiOCH_3 + H_2. \tag{3.15}$$

Вважаючи, що швидкість реакції (3.15) пропорційна поверхневій концентрації активного проміжної сполуки, і встановлюючи концентрацію з умов рівноваги реакції, отримаємо кінетичне рівняння:

$$-\frac{dp_{CH_4}}{d\tau} = k\frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}{k_p \cdot p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} + p_{H_2}}; \tag{3.16}$$

де K_P - константа рівноваги реакції.

Перетворюючи рівняння в лінійне і спрощуючи його, а також вважаючи (при незначних надлишках водяної пари в вихідної суміші) $P_{н2о}$ = const, приходимо до кінетичного рівняння виду:

$$-\frac{dp_{CH_4}}{d\tau} = k\frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}}, \tag{3.16}$$

Кінетичні рівняння, виражені в диференціальній формі, для використання в інженерних розрахунках повинні бути проінтегровані, що не завжди вдається аналітичним методом. Крім того, для оборотних реакцій необхідно враховувати

залежність швидкості реакції від швидкостей прямої і зворотної реакцій. З урахуванням впливу зворотної реакції (3.1) кінетичне рівняння набирає вигляду:

$$-\frac{dp_{CH_4}}{d\tau} = k\frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}} \cdot \left[1 - \frac{1}{k_p} \cdot \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}\right], \tag{3.17}$$

где K_P — константа рівноваги реакції.

Якщо концентрацію метану в вихідній суміші прийняти рівною 1 моль, концентрацію водяної пари - n моль і висловити парціальні тиски компонентів конвертованого газу через ступінь конверсії метану, а потім підставити отримані значення в рівняння (3.17) і проінтегрувати його, можна отримати вираз:

$$k \cdot \tau = 3 \cdot (3 + a) \cdot p_{OTH} \cdot \varphi(x), \tag{3.18}$$

де: $\varphi(x) = \int \frac{x \cdot (a - x)dx}{(4 - a_0) \cdot x^4 - b \cdot x^2 - c \cdot x + d}$;

$a_0 = \frac{27 \cdot p^2}{k_p}$;

$b = 3 \cdot a^2 + 2 \cdot a + 3$;

$c = a^3 - a^2 - a + 1$;

$d = a \cdot (a + 1)^2$;

n - відношення H_2O: CH_4 в вихідному газі;

$P_{відн}$ - загальний відносний тиск;

x - ступінь перетворення метану, частки одиниці;

k - константа швидкості.

Для заданих значень тиску і температури, від яких залежить значення Кр, φ(x) може бути обчислено аналітичним або графічним методом. Задану константу швидкості реакції можна визначити з виразу:

$$k = 2{,}03 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{90850}{R \cdot T}\right), \tag{3.19}$$

де 90850 — енергія активації, Дж/моль;

R — газова стала, Дж/(моль·К).

Таким чином, користуючись попереднім виразом при заданих параметрах (Т, К; Кр; Р = 0,1 МПа; n), можна розрахувати час контактування для досягнен-

ня заданого ступеня перетворення метану, а отже, і необхідної кількості каталізатора, використовуючи при цьому співвідношення:

$$V_K = \tau \cdot \frac{V_0 \cdot (1+n) \cdot P^0 \cdot T \cdot P}{3600 \cdot \alpha \cdot P \cdot 273}, \qquad (3.20)$$

де V_K — об'єм каталізатора, завантаженого в конвертор, м^3;

V_0 — годинний об'єм вихідного сухого газу при нормальних умовах, м^3/год;

n_0 — відношення об'ємів $[H_2O]$:$[CH_4]$ в вихідному газі;

α — частка вільного об'єму каталізатора (зазвичай приймається 0,5);

$P°$ і P — стандартний і загальний тиск, Па;

T — температура, К.

У розрахункову кількість каталізатора, внаслідок локальних проходів газу і «мертвих зон», вносять поправку, множачи обчислене значення V_K на коефіцієнт запасу в межах 1,4÷1,8.

Подібно розрахунку часу контактування можна розрахувати і інші параметри процесу.

Кінетика окиснення метану іншими окислювачами вивчена менш докладно. Вуглекислотна конверсія метану з термодинаміки, механізму і кінетики близька до такої для водяній конверсії. Сумарну швидкість процесу окиснення метану киснем в межах температур 730-1130 °С, з огляду на практично незворотність реакції, можна описати рівнянням:

$$w = k \cdot [CH_4]^m [O_2]^l, \qquad (3.21)$$

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

$[CH_4]$, $[O_2]$ - концентрації метану і кисню, молярний частки;

m і l - порядки реакції відповідно за метаном і кисню.

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

Кількість і склад продуктів, що утворюються при окисленні метану киснем, в значній мірі залежать від температури, тиску і співвідношення $[O_2]$: $[CH_4]$ у вихідній суміші.

Високотемпературна конверсія метану киснем (1230-1530 °С) протікає з досить високою швидкістю, гомогенно, без застосування каталізаторів.

3.2. Розрахунок парової конверсії природного газу

3.2.1. Матеріальний баланс

Мета розрахунку: визначення кількості і складу конвертованого газу.

Вихідні дані

Об'ємне співвідношення водяної пари до природного газу N= 3,7.

Вміст CH_4 у сухому газі на виході, частка об., ССН4k = 0,09.

Приймаємо, що співвідношення між вмістом СО і CO_2 у газі після трубчатої печі відповідає стану рівноваги при середній температурі в реакційних трубах Ткг=1098К .

Для зручності розрахунки провести на 100 м^3 природного газу, склад якого наведено в таблиці 3.8. Для гідрування стійких органічних сполук сірки у H_2S до 100 м^3 природного газу додають 10 м^3 азотоводневої суміші (АВС), складу наведеному у таблиці 3.8. В результаті отримують змішаний газ об'ємом *Vзм.*

Позначимо об'єми на виході з печі, м^3: *V* – сухого газу; *a* – CO_2 ; *b* – СО; *c* – H_2, а також *d* – об'єм водяної пари, що прореагувала з вуглеводнями.

Алгоритм розрахунку [8]

1. Заповнити таблицю 3.8.

2. В окремій комірці присвоїти в першому наближенні значення *V* –об'єм сухого газу на виході, м^3: $V=3\cdot Vзм$

3. Об'єм водяної пари, що подається на конверсію, м^3:

$$V_{vp} = 100 \cdot N;$$

де N – об'ємне співвідношення водяної пари до природного газу.

Таблиця 3.8 – Об’єм і склад газів на вході в трубчасту піч.

Компонент	Природний газ	Азотоводнева суміш		Змішаний газ	
	$м^3$ (%)	$м^3$	%	$м^3$	%
1	2	3	4	5	6
CO_2	0,08	-	-	VCO2	
CH_4	93,7	0,1	1	VCH4	
C_2H_6	3,2	-	-	VC2H6	
C_3H_8	1,14	-	-	VC3H8	
C_4H_{10}	0,32	-	-	VC4H10	
C_5H_{12}	0,09	-	-	VC5H12	
C_6H_{14}	0,02	-	-	VC6H14	
H_2	-	7,416	74,16	VH2	
Ar	-	0,03	0,3	VAr	
N_2	1,45	2,454	24,54	VN2	
Всього	100	10	100	*Vзм*	

За даними таблиці 3.8 складають баланси по елементах.

4. Сума карбону у перерахунку на C_1 (на метан) у вуглеводнях змішаного газу:

$$V_C = V_{CH_4} + 2 \cdot V_{C_2H_6} + 3 \cdot V_{C_3H_8} + 4 \cdot V_{C_4H_{10}} + 5 \cdot V_{C_5H_{12}} + 6 \cdot V_{C_6H_{14}} \quad (3.22)$$

$$V_C = 93.8 + 3.2 \cdot 2 + 1.14 \cdot 3 + 0.32 \cdot 4 + 0.09 \cdot 5 + 0.02 \cdot 6 = 105.47 .$$

5. Баланс по С (вміст карбону в CO_2, CH_4, C_2H_6, і т.д.):

$$V_{CO_2} + V_C = a + b + C_{CH_4} \cdot V$$

об‘єм CO_2 в газі на виході, $м^3$

$$a = VCO2 + VC - CCH4k \cdot V - b; \quad (3.23)$$

Розрахунок *a* здійснюється з посиланням на комірку, в якій розраховується *b* за рівнянням (3.29).

6. Баланс по H_2:

Сума водню у перерахунку на Н у вуглеводнях змішаного газу:

$$V_H = V_{H_2} + V_{CH_4} \cdot 2 + V_{C_2H_6} \cdot 3 + V_{C_3H_8} \cdot 4 + V_{C_4H_{10}} \cdot 5 + V_{C_5H_{12}} \cdot 6 + V_{C_6H_{14}} \cdot 7$$

$$V_H = 7.416 + 93.8 \cdot 2 + 3.2 \cdot 3 + 1.14 \cdot 4 + 0.32 \cdot 5 + 0.09 \cdot 6 + 0.02 \cdot 7 = 211{,}456$$

Баланс приходу і витрати по H_2:

$$VH + Vvp = c + C_{CH4k} \cdot V \cdot 2 + (Vvp - d);$$

об‘єм водяної пари, що прореагувала з вуглеводнями

$$d = -VH + c + C_{CH4k} \cdot V \cdot 2; \quad (3.24)$$

7. Баланс по O_2:

$$V_{CO2} + Vvp \cdot 0.5 = a + 0.5 \cdot b + 0.5 \cdot (Vvp - d);$$

$$a = VCO2 - 0.5 \cdot b + 0.5 \cdot d; \quad (3.25)$$

8. Об’єм сухого газу на виході із трубчатої печі дорівнює:

$$V = a + b + c + C_{CH4k} \cdot V + V_{Ar} + V_{N_2}.$$

Звідки об‘єм H_2 в газі на виході:

$$c = -V_{Ar} - V_{N_2} - a - b + (1 - C_{CH4k}) \cdot V; \quad (3.26)$$

Визначаємо об‘єм H_2 в газі на виході *c*, підставляючи *a* з рівняння (3.23) в рівняння (3.26) :

$$c = -V_{Ar} - V_{N_2} - V_{CO2} - V_C + V; \quad (3.27)$$

9. Підставляючи значення *c* в рівняння (3.24), отримаємо рішення відносно об‘єму водяної пари, яка прореагувала з вуглеводнями:

$$d = -V_H - V_{Ar} - V_{N_2} - V_{CO_2} - V_C + (1 + 2 \cdot C_{CH4k}) \cdot V \quad (3.28)$$

10. Праві частини рівняння (3.25) і рівняння (3.23) рівні:

$$V_{CO2} - 0.5 \cdot b + 0.5 \cdot d = V_{CO2} + V_C - C_{CH4k} \cdot V - b;$$

$$-0.5 \cdot b + 0.5 \cdot d = V_C - C_{CH4k} \cdot V - b;$$

об‘єм CO в газі на виході:

$$b = (V_C - C_{CH4k} \cdot V - 0.5 \cdot d) / 0.5;$$

Підставляють значення *d* (рівняння (3.28)) у вище наведене рівняння розрахунку *b* і отримують рішення відносно об‘єму CO в газі на виході *b*:

$$b = (V_C - C_{CH4k} \cdot V - 0.5 \cdot (-V_H - V_{Ar} - V_{N_2} - V_{CO_2} - V_C + (1 + 2 \cdot C_{CH4k}) \cdot V)) / 0.5 \quad (3.29)$$

11. Рівняння константи рівноваги реакції:

$$Kp = \frac{[CO_2]\cdot[H_2]}{[CO]\cdot[H_2O]} = \frac{V_{CO_2}\cdot V_{H_2}}{V_{CO}\cdot V_{H_2O}}. \quad (3.30)$$

де $\lg Kp = 2217,5/T + 0,297\cdot\lg(T) + 0,0003525\cdot T - 5,08\cdot10^{-8}\cdot(T^2) - 3,26$.

Контроль: значення *Kp =0.9737* при Т=Ткг=1098К.

Після підстановки у рівняння (3.30) вище наведених позначень отримають вираз розрахункового значення константи рівноваги *Kpp*:

$$Kpp = \frac{a\cdot c}{b\cdot(Vvp - d)}. \quad (3.31)$$

Для рішення рівняння (3.31) використати значення *Vvp* за п.3, *c* – з рівняння (3.27), *d* – з рівняння (3.28), *b* – з рівняння (3.29), *a* з рівняння (3.23). Визначити *точне* (в порівнянні з прийнятим наближенням за п.2) значення *V* – об‘єм сухого газу на виході за допомогою надбудови «Підбір параметра»: в окремій комірці розрахувати значення *Kp-Kpp*, що повинно дорівнювати 0 при підборі параметру V (комірка за п.2).

Контрольний розрахунок: V = 364,3 м^3.

12. Підставити значення V у рівняння (3.23), (3.27) – (3.29) і визначити об’єми всіх компонентів конвертованого газу на виході з трубчатої печі, м^3. Контрольний розрахунок:

a = 36,3; *b* = 36,4; *c* = 254,8; *d* =108,9.

Звести одержані дані в таблицю 3.9 і заповнити її.

За даними таблиці 3.9: співвідношення пара : газ *n* в конвертованому газі дорівнює: $n = \frac{\text{Vvp-d}}{V}$;

ступінь конверсії CH_4 (по C_1 у вуглеводнях змішаного газу) складає, %:

$$Xc_1 = \frac{(V_C - V_{CH\,4kg})}{V_C}\cdot 100,$$

де $V_{CH\,4kg} = \text{V}\cdot\text{C}_{\text{CH4k}}$.

Таблиця 3.9 – Об’єм і склад конвертованого газу після трубчатої печі

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	$м^3$	об.%	$м^3$	об.%
CO_2	a		a	
CO	b		b	
H_2	c		c	
CH_4	V·CCH4k		V·CCH4k	
Ar	VAr		VAr	
N_2	VN2		VN2	
H_2O	*Vvp - d*		-	-
Всього	Vкг		V	

Контрольний розрахунок наведено в таблиці 3.10

Таблиця 3.10 – Контрольний розрахунок

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	$м^3$	об.%	$м^3$	об.%
CO_2	36,25	5,8	36,25	9,98
CO	36,61	5,86	36,61	10,083
H_2	255,1	40,86	255,06	70,24
CH_4	32,6	5,23	32,67	9
Ar	0,03	0,0048	0,03	0,0082
N_2	2,45	0,39	2,45	0,6
H_2O	261,03	41,82	-	-
Всього	624,132	100	363,10	100

Зведений матеріальний баланс наведено в таблиці 3.11

Таблиця 3.11 – Зведений матеріальний баланс парової конверсії

Прихід				
Компонент	$м^3$	%	кг	%
CO_2	0,08	0,02	0,16	0,04
CH_4	93,80	19,60	67,00	17,82
C_2H_6	3,20	0,67	4,29	1,14
C_3H_8	1,14	0,24	2,24	0,60
C_4H_{10}	0,32	0,07	0,83	0,22
C_5H_{12}	0,09	0,02	0,29	0,08
C_6H_{14}	0,02	0,004	0,08	0,02
H_2	7,42	1,55	0,66	0,18
Ar	0,03	0,01	0,05	0,01
N_2	2,45	0,51	3,07	0,82
H_2O	370,00	77,32	297,32	79,08
Всього	478,55	100,00	375,98	100,00
Витрата				
Компонент	$м^3$	%	кг	%
CO_2	36,26	5,81	71,22	18,94
CO	36,61	5,87	45,77	12,17
H_2	255,07	40,87	22,77	6,06
CH_4	32,68	5,24	23,34	6,21
Ar	0,03	0,005	0,05	0,01
N_2	2,45	0,39	3,07	0,82
H_2O	261,03	41,82	209,76	55,79
Всього	624,13	100,00	375,98	100,00

3.2.2. Тепловий баланс трубчатої печі

Мета розрахунку: *визначення кількості природного газу на спалювання в міжтрубному просторі печі первинного риформінгу.*

Вихідні дані

Температура парогазової суміші на вході в піч $t_0=525^0C$,

Температура конвертованого газу на виході з реакційних труб tкг = 825^0C.

Температура димових газів на виході з радіаційної зони tдг=1040^0C.

Середня теплоємність сухого змішаного газу від 0 до 525^0C, кДж/($м^3$·град), Срзм=2,1717. Середня теплоємність водяної пари від 0 до 525^0C, кДж/($м^3$·град), Срvр=1,596.

Середня теплоємкість вологого конвертованого газу на виході від 0 до 825^0C, кДж/($м^3$·град), Сркг=1,5814.

Середня теплоємність вологих димових газів від 0 до 1040^0С, кДж/($м^3$·град), Срдг = 1,518.

Алгоритм розрахунку [8]

Рівняння теплового балансу трубчатої печі:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6,$$

де Q_1 – фізична теплота парогазової суміші на вході; Q_2 – теплота, яка виділяється при спалюванні *x* $м^3$ природного газу; Q_3 – витрата теплоти на хімічні реакції; Q_4 – фізична теплота парогазової суміші на виході; Q_5 – фізична теплота димових газів; Q_6 – втрати теплоти в оточуюче середовище.

Прихід теплоти

Зауваження: приймаємо в першому наближенні, що об‘єм, $м^3$, природного газу на спалювання в міжтрубному просторі печі х дорівнює 50% природного газу на конверсію, тобто х=50 (внести значення у відповідну комірку).

Фізична теплота парогазової суміші на вході, кДж:

$$Q_1 = Vзм \cdot Срзм \cdot t_0 + Vvp \cdot Cpvp \cdot t_0.$$

Для визначення теплотворної здатності газу приймаємо наступні довідникові значення теплотворної здатності окремих вуглеводнів (кДж/$м^3$):

Таблиця 3.12 – Теплотвірна здатність окремих вуглеводнів

Компонент	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
Теплотвірна здатність, кДж/$м^3$	35840	63760	91020	118650	146080

Нижню теплотвірну здатність 1 $м^3$ природного газу можна розрахувати, використовуючи дані таблиці 3.12, кДж (розрахувати з посиланням на відповідні комірки таблиці 3.8 – склад природного газу, що може змінюватись):

$$q = 0.937 \cdot 35840 + 0.032 \cdot 63760 + 0.0114 \cdot 91020 + 0.0032 \cdot 118650 + 0.0011 \cdot 146080 = 37200$$

Температура природного газу і повітря, які надходять на спалювання в горілках, приймається рівній 0°С – фізична теплота з паливним газом дорівнює 0, тоді теплота горіння природного газу в міжтрубному просторі, кДж:

$$Q_2 = q \cdot x = 37200 \cdot x \text{ (кДж)}.$$

Тепловий ефект реакції визначається з різниці: $Q_3 = \sum Q_K - \sum Q_H$,

де $\sum Q_K$ – алгебраїчна сума теплоти утворення сполук в кінцевій парогазовій суміші (конвертованому газі);

$\sum Q_H$ – алгебраїчна сума теплоти утворення сполук в початковій парогазовій суміші.

Приймаємо наступні довідкові значення теплоти утворення (ΔH) сполук при 0°С (кДж/м^3):

Таблиця 3.13. – Теплоти утворення (ΔH) сполук при 0°С

Компонент	CO_2	CO	H_2O	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
Теплоти утворення сполук (ΔH), кДж/м^3	17547	4932	10789	3295	3697	4517	5489	6364

Тоді витрата теплоти хімічних реакцій з урахуванням таблиць 3.8 і 3.9 (розрахунок з посиланням на відповідні комірки цих таблиць – склад природного і конвертованого газів, що може змінюватись) дорівнює, кДж:

$$Q_3 = 36,023 \cdot 17547 + 36.76 \cdot 4932 + 32,764 \cdot 3295 + 261,35 \cdot 10789 - 0,08 \cdot 17547 -$$
$$93,8 \cdot 3295 - 3.2 \cdot 3697 - 1,4 \cdot 4517 - 0,32 \cdot 5489 - 0.11 \cdot 6364 - 350 \cdot 10789 =$$
$$= -580940.6.$$

Знак мінус свідчить про загально відому ендотермічність процесу парової конверсії.

Всього надходить теплоти, кДж:

$$Qpr = Q_1 + Q_2 + Q_3.$$

Витрата теплоти

Фізична теплота парогазової суміші на виході, кДж:

$$Q_4 = V_{кг} \cdot Cp_{кг} \cdot t_{кг}.$$

Визначимо склад і кількість димових газів.

При згоранні утворюються димові гази, кількість і склад яких визначається реакціями повного окиснення вуглеводнів. Так, для метану і етану:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O;$$

$$C_2H_6 + 3,5O_2 = 2CO_2 + 3H_2O.$$

Написати самостійно реакції горіння інших гомологів метану (згідно даних таблиці 3.8) і використати відповідні стехіометричні коефіцієнти в подальших розрахунках. Теоретична витрата O_2 на спалювання 1 м^3 природного газу з врахуванням його складу (таблиця 3.8) і стехіометрії реакцій (розрахувати з посиланням на відповідні комірки таблиці 3.8 – склад природного газу, що може змінюватись в залежності від родовища), м^3:

$$0,938 \cdot 2 + 0,032 \cdot 3,5 + 0,0114 \cdot 5 + 0.0032 \cdot 6.5 + 0.0009 \cdot 8 + 0.0002 \cdot 9,5 = 2.073.$$

Витрата повітря на спалювання при коефіцієнті надлишку повітря $\alpha = 1{,}25$:

$$R_n = \frac{2.073 \cdot 1{,}25}{0{,}21} = 12.34\,\text{м}^3;$$

$$RN_2 = 12.34 \cdot 0.78 = 9.625 м^3;\ RAr = 12.34 \cdot 0.01 = 0.123 м^3;\ RO_2 = 12.34 \cdot 0.21 = 2.59 м^3.$$

Розрахувати залишок кисню, кількість утворених CO_2 і H_2O і результати звести в таблицю 3.14.

Таблиця 3.14 – Склад димових газів

Компонент	$м^3$	об.%
CO_2	RCO_2	
O_2	RO_2	
N_2	RN_2	
Ar	RAr	
H_2O	RH_2O	
Всього	Vдг	100

Таблиця 3.15 – Контрольний розрахунок складу димових газів

Компонент	$м^3$	об.%
CO_2	1,05	6,82
O_2	2,59	16,79
N_2	9,63	62,36
Ar	0,12	0,79
H_2O	2,04	13,21
Всього	15,4	100

Звідси фізична теплота димових газів, кДж :

$$Q_5 = V_{дг} \cdot x \cdot Cp_{дг} \cdot t_{дг}.$$

Втрати теплоти в оточуюче середовище Q_6 за практичними даними приймаємо рівними 83740 кДж на 100 $м^3$ природного газу, що подається на парову конверсію.

Загальна витрата теплоти, кДж :

$$Qvyt = Q_4 + Q_5 + Q_6.$$

Рівняння теплового балансу печі:

Qpr=Qvyt, або Qpr-Qvyt=0.

Визначити точне (в порівнянні з прийнятим наближенням згідно наведеного вище зауваження) значення *x* за допомогою надбудови «Підбір параметра»: в окремій комірці розрахувати значення Qpr-Qvyt, що повинно дорівнювати 0 при підборі параметру *x* (комірка згідно зауваження).

Контрольний розрахунок: $x = 65$ м^3, тобто при згоранні 65 м^3 природного газу виділяється $Q_2 = x \cdot q$ кДж теплоти.

Результати надати в таблиці 3.16.

Таблиця 3.16 - Тепловий баланс трубчатої печі

Прихід теплоти в піч	Кількість		Витрата теплоти з печі	Кількість	
	кДж	%		кДж	%
З сумішшю природного газу та водяної пари при t_0	Q_1		З парогазовою сумішшю на виході з печі при tкг	Q_4	
Теплота спалювання природного газу	Q_2		З димовими газами з печі при tдг	Q_5	
Теплота реакції при 0^0C	Q_3		Втрати в оточуюче середовище	Q_6	
Всього			Всього		

Контрольний розрахунок

Таблиця 3.17 – Контрольний розрахунок теплового балансу трубчатої печі

Прихід теплоти в піч			Витрата теплоти з печі		
	кДж	%		кДж	%
З сумішшю природного газу та водяної пари при t0	433785	13,73	З парогазовою сумішшю на виході з печі при tкг	814276,91	25,78
Теплота спалювання природного газу	2724182	86,26	З димовими газами з печі при tдг	1787073,2	56,58
			Втрати в оточуюче середовище	83740	2,651
			Теплота реакції при 0^0C	472877,36	14,97
Всього	3157967	100	Всього	3157967,5	100

3.2.3. Розрахунок трубчатого реактора

Мета розрахунку: визначення часу контакту інтегруванням кінетичного рівняння, об'єму каталізатора і кількості реакційних труб, складання матеріального балансу.

Вихідні дані

Продуктивність за аміаком Q = 600 т/добу.

Витрата (тільки на технологію) природного газу на 1 т аміаку R_0 = 666,67 $м^3$. Співвідношення пара/газ N = 3,7.

Тиск процесу P = 3,2 МПа. Температура на виході T = 1098 К.

Ступінь перетворення CH_4 - *X* = 0,688, CO – *Y* = 0,344.

Розміри труби: зовнішній діаметр D = 0,134 м, товщина стінки B = 0,016 м, довжина зони Z, що обігрівається = 12 м.

Ступінь використання внутрішньої поверхні каталізатора ∂ = 0,2.

Порозність насадки A = 0,5.

Коефіцієнт запасу K_3 = 2.

Кількість кроків інтегрування nn = 20.

Розрахунок [8]

1) Константа рівноваги:

$$lgK_1 = -9840/T + 8{,}343001 \cdot lgT - 0{,}002059 \cdot T + 1{,}78 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 11{,}96 = 2{,}3998.$$

$K_1 = 10^{lgK}1 = 251{,}082.$

2) Середня інтегральна температура:

$$Tc = 68{,}5 \cdot (Z^{0{,}46}) + 823 = 1037{,}84\ K.$$

3) Константа швидкості:

$$K_2 = 10^{(6{,}3 - 4720/Tc)} = 56{,}505.$$

Тиск P_0 = 10P = 32 атм.

4) Крок інтегрування:

$$H = X/nn = 0{,}688/20 = 0{,}0344.$$

5) Обчислюємо для всіх 20 ділянок значення:

$$X1_i = X1_{i-1} + H; \quad X2_i = (X1_i - X1_i \cdot Y) \cdot (3 \cdot X1_i + X1_i \cdot Y)^3 \cdot P0^2;$$

$$X3_i = K_1 \cdot (1 - X1_i) \cdot (N - X1_i - X1_i \cdot Y) \cdot (1 + N + 2 \cdot X1_i)^2;$$

$$X4_i = (3 \cdot X1_i + X1_i \cdot Y)/(1 - X1_i)/(1 - X2_i/X3i); \quad S1_i = X4_i \cdot H; \quad S1 = \Sigma(S1_i).$$

Умова: значення $X4_i$ повинні бути більше 0. Якщо $X4_i<0$, потрібно підвищити температуру на виході (Т). Додати примітку, що містить вказівку на це. Застосувати до комірок $X4_i$ умовне форматування.

6) Час контакту:

$$t_1 = P_0 \cdot S_1 / K_2 / (1+N) = 0{,}34 \text{ с},$$

Час контакту з урахуванням ступені використання поверхні каталізатора:

$$t_2 = t_1 / \partial = 1{,}7 \text{ с}.$$

7) Витрата газу:

$$V_0 = (R_0 + 0{,}1 \cdot R_0) \cdot Q/24 = 18333{,}43 \text{ м}^3/\text{год}.$$

8) Об'єм каталізатора:

$$V\text{кат} = t_2 \cdot V_0 \cdot (1+N) \cdot T \cdot K_3 / 3600 / A / P_0 / 273 = 20{,}435 \text{м}^3.$$

9) Кількість труб:

$$ntr = (V_{кат} \cdot 4) / (Z \cdot 3{,}14 \cdot (D - 2 \cdot B)^2) = 208{,}5$$

(у сусідній комірці використати функцію «округлвверх», число розрядів 0).

3.3. Пароповітряна конверсія природного газу

3.3.1. Загальний матеріальний баланс

Мета роботи: розрахунок витрати повітря в реактор і складу сухого та вологого конвертованого газу.

Вихідні дані

Продуктивність цеха за аміаком, т/добу Q = 600.

Витрата природного газу на технологічні потреби, $м^3/т\ NH_3$ RS1 = 632,28.

Витрата сухого газу, $м^3$, після трубчастої печі на 1 т аміаку R_0 = 2301,9.

Співвідношення пара/газ після трубчатої печі N_1 = 0,7179.

Температура на виході з конвертора, K $T_{вих}$ =1273 .

Співвідношення $(CO+H_2)/N_2$ на виході з конвертора W = 3,14.

Концентрації компонентів у газі на виході трубчатої печі (вхід в шахтний реактор), частки; C_i (див. таблицю 3.18).

Вміст CH_4 в сухому конвертованому газі, частки, $C^к_{CH_4}$ = 0,003.

Склад повітря, що подається в реактор, частки:

$O_2 - C^{п}_{O2} = 0{,}21$; $N_2 - C^{п}_{N2}=0{,}78$; $Ar - C^{п}_{Ar}=0{,}01$.

Позначимо витрати газів і пари, м^3/год:

V_1 – сухого газу на вході в шахтний конвертор (виході з трубчатої печі); V – сухого конвертованого газу на виході шахтного конвертора; *у* – повітря в шахтний конвертор; *г* – водяної пари, що реагує з метаном і CO, мінус витрата водяної пари, що утворилась за реакцією горіння водню.

Витрати газів на виході, м^3/год: *а* – CO_2 ; *б* – CO ; *в* – H_2 ;

N - співвідношення пара/газ на вході в шахтний конвертор (враховує додавання водяної пари до вологого газу з трубчатої печі).

Складаємо балансові рівняння за елементами для парогазової суміші на вході і виході з конвертора, враховуючи склад *сухого* газу (частки) після трубчатої печі (таблиця 3.18) і після шахтного реактора (таблиця 3.20) та склад повітря [9].

Баланс по С:

$$C_{CH_4}\cdot V_1 + C_{CO}\cdot V_1 + C_{CO_2}\cdot V_1 = a + б + C^{к}_{CH_4}\cdot V;$$

$$V_1\cdot(C_{CH_4} + C_{CO} + C_{CO_2}) = a + б + C^{к}_{CH_4}\cdot V. \qquad (3.32)$$

Баланс по H_2:

$$C_{H_2}\cdot V_1 + 2\cdot C_{CH_4}\cdot V_1 + N\cdot V_1 = в + C^{к}_{CH_4}\cdot V\cdot 2 + (N\cdot V_1 - г);$$

$$V_1\cdot(C_{H_2} + 2\cdot C_{CH_4}) = в + C^{к}_{CH_4}\cdot V\cdot 2 - г \qquad (3.33)$$

Баланс по O_2:

$$C_{CO_2}\cdot V_1 + 0.5\cdot C_{CO}\cdot V_1 + 0.5\cdot N\cdot V_1 + C^{n}_{O_2} y = a + 0{,}5б + 0{,}5(N\cdot V_1 - г);$$

$$V_1\cdot(C_{CO_2} + 0.5\cdot C_{CO}) + C^{n}_{O_2}\cdot y = a + 0{,}5б - 0.5г \qquad (3.34)$$

Загальний об’єм сухого газу на виході із конвертора:

$$V = a + б + в + C^{к}_{CH_4}\cdot V + C_{N_2}\cdot V_1 + C_{Ar}\cdot V_1 + C^{n}{}_{N_2}\cdot y + C^{n}_{A_r}\cdot y;$$

$$V = a + б + в + C^{к}_{CH_4}\cdot V + (C_{N_2} + C_{Ar})\cdot V_1 + (C^{n}{}_{N_2} + C^{n}_{A_r})\cdot y;$$

$$V = a + б + в + C^{к}_{CH_4}\cdot V + (C_{N_2} + C_{Ar})\cdot V_1 + y\cdot M1, \qquad (3.35)$$

де *M1* сума концентрацій, частки об‘ємні, азоту і аргону в повітрі

$$M1 = (C^{n}{}_{N_2} + C^{n}_{A_r}). \qquad (3.36)$$

Витрата повітря *у* визначається витратою азоту. Співвідношенням водню до азоту

$$W = \frac{CO + H_2}{N_2} = \frac{б + в}{V_1 \cdot C_{N_2} + C^n{}_{N_2} \cdot y} \ . \qquad (3.37)$$

Віднімемо рівняння (3.35) від рівняння (3.32) і одержимо:

$$V_1 \cdot (C_{CH_4} + C_{CO} + C_{CO_2}) - V = a + б + C^к_{CH_4} \cdot V - a - б - в - C^к_{CH_4} \cdot V - (C_{N_2} + C_{Ar}) \cdot V_1 - y \cdot M1 \ .$$

Після спрощення:

$$V = V_1 \cdot (C_{CH_4} + C_{CO} + C_{CO_2} + C_{N_2} + C_{Ar}) + в + y \cdot M1;$$

$$V = M2 + в + y \cdot M1; \qquad (3.38)$$

$$M2 = V_1 \cdot (C_{CH_4} + C_{CO} + C_{CO_2} + C_{\ N_2} + C_{A_r}) \ . \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3.39)$$

Разом з цим V можна визначити з рівняння (3.35):

$$V = (a + б + в + (C_{N_2} + C_{Ar}) \cdot V_1 + (C^n{}_{N_2} + C^n_{A_r}) \cdot y) / (1 - C^к_{CH_4}) \ . \qquad (3.40)$$

Розрахувати значення V за рівнянням (3.38) та (3.39), порівняти отримані величини та зробити відповідний висновок.

Визначимо величину *б* з рівняння (3.37):

$$б = \mathrm{W} \cdot (C_{N_2} \cdot V_1 + C^n_{N_2} \cdot y) - в \ . \qquad (3.41)$$

Підставимо у рівняння (3.32) значення *б* і V із рівнянь (3.41) і (3.38):

$$a = V_1 \cdot (C_{CH_4} + C_{CO} + C_{CO_2} - \mathrm{W} \cdot C_{N_2}) + в \cdot (1 - C^к_{CH_4}) -$$
$$- y \cdot (\mathrm{W} \cdot C^n_{N_2} + C^к{}_{CH_4} \cdot M1) - C^к_{CH_4} \cdot M2 \ . \qquad (3.42)$$

Підставимо у рівняння (3.33) значення V з рівняння (3.38) і отримаємо:

$$г = в \cdot (1 + 2 \cdot C^к_{CH_4}) + 2 \cdot C^к_{CH_4} \cdot M1 \cdot y - V_1 \cdot (C_{H_2} + 2 \cdot C_{CH_4}) + 2 \cdot C^к_{CH_4} \cdot M2. \qquad (3.43)$$

Від'ємне значення величини *г* вказує на те, що кількість водяної пари, що утворилась при згоранні водню з киснем повітря, перевищує витрати пари на реакцію з метаном і CO.

Після підстановки знайдених значень *а*, *б*, *г* у рівняння (3.34) одержимо:

$$y = \mathrm{L1} - \mathrm{L2} \cdot (\mathrm{M2} + в), \qquad (3.44)$$

$$L1 = \frac{M4}{M3}, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3.45)$$

$$L2 = \frac{2 \cdot C^к_{CH_4}}{M3}, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3.46)$$

$$M3 = C^{n}_{O_2} + 0{,}5 \cdot \mathrm{W} \cdot C^{n}_{N_2} + 2 \cdot C^{\kappa}_{CH_4} \cdot M1, \quad (3.47)$$

$$M4 = V_1 \cdot (0.5 \cdot C_{CO} + 2 \cdot C_{CH_4} + 0.5 \cdot C_{H_2} - 0.5 \cdot C_{N_2} \cdot W). \quad (3.48)$$

Константа рівноваги реакції $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, що визначає практичну концентрацію учасників цієї реакції, при температурі $T = T_{вих}$:

$$Kp = 10^{\wedge(2217{,}5/T+0{,}297*LOG10(T)+0{,}0003525*T-5{,}08*10\wedge(-8)*T\wedge2-3{,}26)} \quad (3.49)$$

$$Kp = \frac{[C_{CO_2}]^* \cdot [C_{H_2}]^*}{[C_{CO}]^* \cdot [C_{H_2O}]^*} = \frac{а \cdot в}{б \cdot (N \cdot V_1 - г)}. \quad (3.50)$$

Після підстановки значень *а, б, г* і *у* в рівняння (3.50) одержимо:

$$в^2 \cdot (L4 - \mathrm{Kp} \cdot L7) - в \cdot (L3 - \mathrm{Kp} \cdot L6) - \mathrm{Kp} \cdot L5 = 0, \quad (3.51)$$

де $$L3 = L1 \cdot \mathrm{W} \cdot C^{n}_{N_2} + L1 \cdot C^{\kappa}_{CH_4} \cdot M1 - C^{\kappa}_{CH_4} \cdot M2 - V_1 \cdot (C_{CH_4} + C_{CO} + C_{CO_2} - \mathrm{W} \cdot C_{N_2}) \quad (3.52)$$

$$L4 = L2 \cdot \mathrm{W} \cdot C^{n}_{N_2} + L2 \cdot C^{\kappa}_{CH_4} \cdot M1 + 1 - C^{\kappa}_{CH_4} \quad (3.53)$$

$$L5 = V_1 \cdot \mathrm{W} \cdot C_{N_2} \cdot M5 + \mathrm{W} \cdot L1 \cdot M5 \cdot C^{n}{}_{N_2} \quad (3.54)$$

$$L6 = \mathrm{W} \cdot C^{n}{}_{N_2} \cdot L2 \cdot M5 + M5 + \mathrm{W} \cdot C_{N_2} \cdot V_1 \cdot M6 + \mathrm{W} \cdot C^{n}_{N_2} \cdot L1 \cdot M6 \quad (3.55)$$

$$L7 = \mathrm{W} \cdot C^{n}_{N_2} \cdot L2 \cdot M6 + M6 \quad (3.56)$$

$$M5 = V_1 \cdot (N + C_{H_2} + 2 \cdot C_{CH_4}) + 2 \cdot C^{\kappa}_{CH_4} \cdot M2 - 2 \cdot C^{\kappa}_{CH_4} \cdot M1 \cdot L1 \quad (3.57)$$

$$M6 = 1 + 2 \cdot C^{\kappa}_{CH_4} - 2 \cdot C^{\kappa}_{CH_4} \cdot M1 \cdot L2 \quad (3.58)$$

Дійсний корінь рівняння (3.51):

$$в = \frac{(L3 - \mathrm{Kp} \cdot L6) + \sqrt{(L3 - \mathrm{Kp} \cdot L6)^2 - 4 \cdot (L4 - \mathrm{Kp} \cdot L7) \cdot (-\mathrm{Kp} \cdot L5)}}{2 \cdot (L4 - \mathrm{Kp} \cdot L7)}. \quad (3.59)$$

1) Витрата сухого газу на задану продуктивність, м^3/год:

$$V_1 = Ro \cdot Q/24 = 600 \cdot 2301{,}9/24 = 57547{,}5.$$

2) Продуктивність відділення конверсії за ПГ, м^3/год

$$RS = RS1 \cdot Q/24 = 15807.$$

3) Витрата водяної пари, що подається з метою безпеки в трубопровід подачі повітря - 15% від витрати природного газу на конверсію, м^3/год;

$$RV = RS \cdot 15/100 = 15807 \cdot 15/100 = 2371{,}07.$$

4) Витрата водяної пари на виході з трубчатої печі, м^3/год:

$$RV_1=N_1\cdot V_1=0,7179\cdot 57547,5=41313,35.$$

5) Відношення пара/газ перед конвертором метану другої ступені складе:

$$N = (RV_1 + RV)/V_1 = 0,7591.$$

6) Константа рівноваги реакції $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, що визначає практичну концентрацію учасників цієї реакції, при температурі $T= T_{вих}$:

$$Kp=10^{(2217,5/T+0,297*LOG10(T)+0,0003525*T-5,08*10^(-8)*T^2-3,26)}$$

Сума концентрацій, частки об‘ємні, азоту і аргону в повітрі

$$M1=(C^n_{N_2}+C^n_{A_r}).$$

7) Розрахувати допоміжні коефіцієнти:

Розрахунок величини М2 (рівняння 3.39), М3 (рівняння 3.47), М4 (рівняння 3.48), L1 (рівняння 3.45), L2 (рівняння 3.46), L3 (рівняння 3.52), L4 (рівняння 3.53), М5 (рівняння 3.57),М6 (рівняння 3.58), L5 (рівняння 3.54), L6 (рівняння 3.55), L7 (вирази до рівняння 3.56).

Розрахунок величини в з рівняння (3.59), потім знаходять величини у з рівняння (3.44), г з рівняння (3.43) Наступний крок - розрахунок а з рівняння (3.42), б з рівняння (3.41).

8) Витрата сухого газу на виході:

$$V = M2 + в + y\cdot M1.$$

Матеріальний баланс звести в таблиці 3.18 і 3.20.

Таблиця 3.18 - Склад газу після трубчатої печі (вхід в 2 ступінь)

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	$м^3$/год	%	$м^3$/год	%
1	2	3	4	5
CH_4			$C_{CH_4}\cdot V_1$	$C_{CH_4}\cdot 100=9,50$
CO			$C_{CO}\cdot V_1$	$C_{CO}\cdot 100=9,85$
CO_2			$C_{CO_2}\cdot V_1$	$C_{CO_2}\cdot 100=9,80$
H_2			$C_{H_2}\cdot V_1$	$C_{H_2}\cdot 100=69,77$
N_2			$C_{N_2}\cdot V_1$	$C_{N_2}\cdot 100=1,07$
Ar			$C_{Ar}\cdot V_1$	$C_{Ar}\cdot 100=0,01$

Продовження таблиці 3.18

1	2	3	4	5
H_2O	RV_1		—	—
Всього:	$RV_1+ V_1$	Σ	V_1	Σ

Контрольний розрахунок наведено в таблиці 3.19

Таблиця 3.19 – Контрольний розрахунок складу газу після трубчатої печі

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	$м^3$/год	%	$м^3$/год	%
CH_4	5467,0	5,5	5467,01	9,5
CO	5668,4	5,73	5668,42	9,85
CO_2	5639,65	5,70	5639,6	9,8
H_2	40150,89	40,61	40150,8	69,77
N_2	615,75	0,62	615,75	1,07
Ar	5,75	0,005	5,75	0,01
H_2O	41313,35	41,78	—	—
Всього:	98860,85	100	57547,5	100

Таблиця 3.20 - Склад газу після шахтного конвертора метану

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	$м^3$/год	%	$м^3$/год	%
1	2	3	4	5
CH_4	$С^к_{CH_4}\cdot V$		$С^к_{CH_4}\cdot V$	$С^к_{CH_4}\cdot 100$
CO	*б*		*б*	*б*/V·100
CO_2	*а*		*а*	
H_2	*в*		*в*	
N_2	$C_{N_2}\cdot V_1+С^п_{N2}\cdot y$		$C_{N_2}\cdot V_1+ С^п_{N2}\cdot y$	

Продовження таблиці 3.20

1	2	3	4	5
Ar			C_{Ar} ·V_1+ $C^{п}_{Ar}$ ·y	
H_2O	RV_1+RV - $г$		—	—
Всього:	RV_1+RV-$г$+V	Σ	V	Σ

Контрольний розрахунок наведено в таблиці 3.21

Таблиця 3.21 – Контрольний розрахунок складу газу після шахтного реактору

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	$м^3$/год	%	$м^3$/год	%
CH_4	246,62	0,19	246,6	0,3
CO	10242,82	7,9	10242,8	12,45
CO_2	6285,66	4,85	6285,6	7,64
H_2	46977,27	36,27	46977,27	57,14
N_2	18222,96	14,07	18222,96	22,16
Ar	231,4881	0,17	231,48	0,28
H_2O	47298,8	36,52	—	—
Всього:	129505,6	100	82206,81	100

Матеріальний баланс зони змішування

Мета роботи: визначення складу газу перед подачею в зону горіння.

Таблиця 3.22 - Склад газу на виході з зони змішування

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	$м^3$/год	%	$м^3$/год	%
1	2	3	4	5
CH_4	$C_{CH_4} \cdot V_1$			
CO	$C_{CO} \cdot V_1$ ·			
CO_2	$C_{CO_2} \cdot V1$·			

Продовження таблиці 3.22

1	2	3	4	5
H_2	$C_{H_2} \cdot V_1 \cdot$			
N_2	$C_{N_2} \cdot V_1 \cdot + C^{п}_{N2} \cdot y$			
O_2	$C^{п}_{O2} \cdot y$			
Ar	$C_{Ar} \cdot V_1 \cdot + C^{п}_{Ar} \cdot y$			
H_2O	RV_1+RV		—	—
Всього:	$\sum V_{зміш}$	100		100

Контрольний розрахунок наведено в таблиці 3.23

Таблиця 3.23 – Контрольний розрахунок складу газу на виході з зони змішування

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	$м^3$/год	%	$м^3$/год	%
CH_4	5467,013	4,41	5467,01	6,8
CO	5668,429	4,57	5668,4	7,07
CO_2	5639,655	4,5	5639,6	7,03
H_2	40150,89	32,43	40150,89	50,11
N_2	18222,96	14,71	18222,96	22,74
O_2	4740,4	3,82	4740,4	5,91
Ar	231,4881	0,18	231,48	0,28
H_2O	43684,4	35,28	—	—
Всього:	123805,2	100	80120,83	100

При відсутності будь яких хімічних реакцій маємо скласти таблицю 3.21 матеріального балансу змішувача.

Матеріальний баланс зони горіння

Мета роботи: визначення складу газу перед подачею в зону конверсії.

Приймаємо, що кисень повітря повністю реагує з воднем. Витрата реакційної водяної пари і витрата водню на горіння, $м^3$/год., дорівнюють згідно реакції (III) $2 \cdot C^{п}_{O2} \cdot y$. З врахуванням цих зауважень заповнити наступну таблицю.

Таблиця 3.24 - Склад газу після зони горіння (вхід в зону конверсії)

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	$м^3$/год	частки	$м^3$/год	частки
1	2	3	4	5
CH_4	$C_{CH_4} \cdot V_1$			
CO	$C_{CO} \cdot V_1$			
CO_2	$C_{CO_2} \cdot V_1$			
H_2	$C_{H_2} \cdot V_1 - 2 \cdot C^{п}_{O2} \cdot y$			
N_2	$C_{N_2} \cdot V_1 + C^{п}_{N2} \cdot y$			
Ar	$C_{Ar} \cdot V_1 + C^{п}_{Ar} \cdot y$			
H_2O	$RV_1 + RV + 2 \cdot C^{п}_{O2} \cdot y$		—	—
Всього:	$V_{вол}$	100		100

Контрольний розрахунок наведено в таблиці 3.25

Таблиця 3.25 – Контрольний розрахунок складу газу після зони горіння (вхід в зону конверсії)

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	$м^3$/год	частки	$м^3$/год	частки
CH_4	5467,013	0,045	5467,013	8,29
CO	5668,429	0,047	5668,429	8,60
CO_2	5639,655	0,047	5639,655	8,55
H_2	30670,09	0,25	30670,09	46,54
N_2	18222,96	0,15	18222,96	27,65
Ar	231,4881	0,0019	231,48	0,35
H_2O	53165,2	0,44	—	—
Всього:	119064,8	1	65899,63	100

3.3.2. Теплові розрахунки

Мета роботи: розрахунок температури на виході кожної зони.

Вихідні дані

Температура парогазової суміші на вході в реактор, К Тпгс = 1093.

Температура повітря на вході в реактор, К Тпов = 673.

Середня теплоємність парогазової суміші, кДж/(кмоль·К) Ср(ПГС) = 33.

Середня теплоємність повітря, кДж/(кмоль·К) Ср(пов) = 29,5.

Тепловий ефект реакції, кДж/моль Q_3 = 241,83

Алгоритм розрахунку

Тепловий баланс зони змішування:

$$\frac{V_{пов}}{22{,}4}\cdot Cp_{пов}\cdot T_{пов}+\frac{V_{ПГС}}{22{,}4}\cdot Cp_{ПГС}\cdot T_{ПГС}=\frac{\sum V_{змiш}}{22{,}4}\cdot Cp_{ПГС}\cdot T_0$$

1. Розрахувати температуру суміші на виході з зони горіння

$$T_0=\frac{\frac{V_{пов}}{22{,}4}\cdot Cp_{пов}\cdot T_{пов}+\frac{V_{ПГС}}{22{,}4}\cdot Cp_{ПГС}\cdot T_{ПГС}}{\frac{\sum V_{змiш}}{22{,}4}\cdot Cp_{ПГС}}$$

T_0=1003,4К

2. Розрахувати температуру на виході зони горіння

$$T_к=T_0+Q_3\cdot 1000\cdot 2/(Cp_{ПГС}\cdot V_{ПГС}/22{,}4)$$

$T_к$=1006,4К

3.3.3. Кінетичний розрахунок зони конверсії

Мета роботи: розрахунок часу контакту і об'єма каталізатору методом чисельного інтегрування в середовищі Excel.

Позначимо ступінь перетворення метану через X , а ступінь перетворення CO через Y.

Вихідні дані (додаткові)

Тиск процесу, атм P = 32.

Температура суміші на вході в зону конверсії, К $T_{вх}$ = 1611.

Ступінь використання поверхні каталізатора, часткаС = 0,35.

Порозність насадки AN = 0,5. Коефіцієнт запасу $К_{зап}$ = 4.

Кількість кроків інтегрування n = 50.

Алгоритм розрахунку

1. Ступінь перетворення CH_4 і CO за даними таблиць (3.17) і (3.19):

$$X = (C_{CH_4} \cdot V_1 - C^k_{CH_4} \cdot V) / (C_{CH_4} \cdot V_1) = 0{,}954,$$

$$Y = (X \cdot C_{CH_4} \cdot V_1 + C_{CO} \cdot V_1 - б) / (X \cdot C_{CH_4} \cdot V_1 + C_{CO} \cdot V_1) = 0{,}043.$$

(в подальших розрахунках Y залишається постійною величиною при інтегруванні, враховуючи миттєве досягнення рівноваги реакції парової конверсії CO за умовами конверсії).

2. Середня температура

$$Tcep = (T_{вх} + T_{вих})/2 = 1442\ K.$$

3. Коефіцієнт *a*, що враховує зміну температури

$$a = \frac{T_{вх} - T_{вих}}{X} = 354.38.$$

4. Крок інтегрування H = dX= X/n.

5. Ступінь перетворення CH_4 на кожному кроці $Xi=X_{i-1}+H$.

6. Температура (адіабатичний режим) $T_i = T_{вх} - a \cdot Xi$.

7. Константа швидкості

$$K_2 i = 10^{6{,}3 - \frac{4720}{Ti}}$$

8. Константа рівноваги конверсії метану:

$$K_1 i = 10^{-9840/Ti + 8{,}34300\lg(Ti) - 0{,}002059 Ti + 1{,}78 \cdot 10^{-7} \cdot Ti^2 - 11{,}96}$$

В наступних рівняннях використати концентрації компонентів n^o_i, об‘ємні (молярні) частки, на вході в зону конверсії (вихід із зони горіння) за даними таблиці 3.25 (вологий газ). При вводі цих значень у відповідну формулу використати абсолютні посилання.

9. $X2i = \cdot n^o_{H2} + n^o_{CH4} \cdot Xi \cdot (3+Y)$.

10. $X3i = (n^o_{co} + n^o_{CH4} \cdot Xi) \cdot (1 - Y) \cdot (n^o_{H2} + n^o_{CH4} \cdot Xi \cdot (3+Y))^3 \cdot P^2$.

11. $X4i = K_1 i \cdot n^o_{CH4} \cdot (1 - Xi) \cdot (n^o_{H2O} - n^o_{CH4} \cdot Xi \cdot (1+Y))$.

12. X5i = X2i/(1 - Xi)/(1 - X3i/X4i).

13. $\tau i = H \cdot P \cdot X5i / K_2 i$.

Значення Xi, Ti, K_1i, X2i, X3i, X4i, X5i та τi розрахувати у таблиці і копіювати колонки протягуванням (*авто заповненням*).

14. Час контакту, с

$$\tau = \Sigma \tau \text{ i} = 0{,}155 \text{с}.$$

15. Об'єм каталізатора, м^3:

$$V_{kat} = \frac{\tau \cdot V_{вол} \cdot K_{зап} \cdot T_{сер}}{3600 \cdot P \cdot 273 \cdot C \cdot AN} = 19{,}4 м^3$$

4 КОНВЕРСІЯ ОКСИДУ КАРБОНУ (II)

4.1. Теоретичні відомості

В результаті конверсії метану різними окислювачами отримують газову суміш, що складається в основному з оксиду карбону (II) і водню. Подальшою технологічною стадією переробки метану в водень є реакція конверсії оксиду карбону (II) водяною парою по реакції:

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 + 41{,}17 \text{ кДж}. \quad (4.1)$$

Цей процес настільки широко використовується в промислових масштабах, що став одним з найбільш важливих методів отримання водню. До того ж, з огляду на в майбутньому заміну вуглеводневої сировини кам'яним вугіллям, дана реакція буде однією з основних в отриманні водню.

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

Константи рівноваги реакції (4.1) описуються рівнянням [3]:

$$K_P^{(2)} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = \frac{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}, \quad (4.2)$$

де p_{CO_2}, p_{H_2}, p_{CO}, p_{H_2O} — рівноважні парціальні тиски компонентів газів;

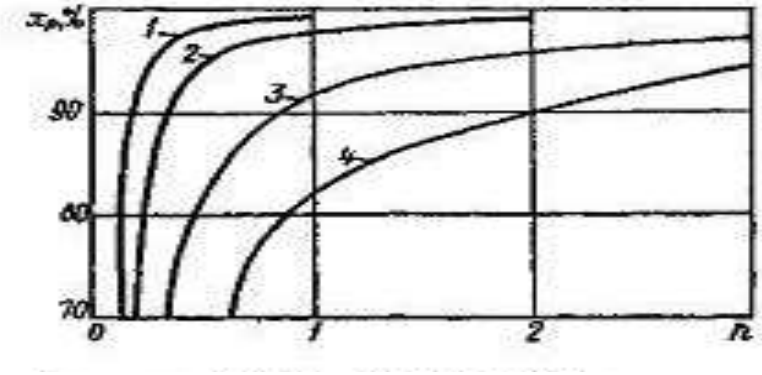
$C_{CO_2}, C_{H_2}, C_{CO}, C_{H_2O}$ — концентрації компонентів.

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

$$K_P = \frac{(c_0 + a_0 \cdot x_p) \cdot (b_0 + a_0 \cdot x_p)}{(a_0 - a_0 \cdot x_p) \cdot (n_0 - a_0 \cdot x_p)}, \quad (4.3)$$

де a_0, b_0 і c_0 — відповідно початкові концентрації CO, H_2 та CO_2, частки одиниці;

n_0 — відношення об’ємів водяної пари і сухого газу в вихідній суміші.



Значення Т, К: 1 - 473; 2 - 573; 3 - 673; 4 - 773.

Рисунок 4.1 – Залежність рівноважного ступеня перетворення оксиду карбону (II) від співвідношення пара : газ і температури

Користуючись цим рівнянням, можна розрахувати рівноважну ступінь перетворення для різних умов, задаючись температурою процесу, складом вихідного газу і співвідношенням пара: газ. Залежність константи рівноваги від температури описується рівнянням (4.1). На рисунку 4.1 приведена залежність рівноважної ступеня перетворення CO від співвідношення обсягів пара: газ і температури в вихідної парогазової суміші. Склад газу,% (об.): CO=25; CO_2=2,8; H_2=67,7; N_2=4,5.

Аналіз графічних даних показує, що збільшення співвідношення пара: газ вище, ніж 2:1 недоцільно, оскільки в цьому випадку рівноважна ступінь перетворення CO підвищується незначно. Оптимальна температура процесу визначається типом і активністю каталізатора, заданим ступенем перетворення CO і вибором технологічної схеми конверсії CO.

При знижених температурах витрату водяної пари можна зменшити, що менш різко позначається на ступеня перетворення, яка в цьому випадку може бути досить високою.

У промислових умовах процес перетворення оксиду карбону (II) проводять в дві ступені. На першій ступені на оксидному середньотемпературному залізохромовому каталізаторі підтримують температуру 440÷470 °С, забезпечуючи високу інтенсивність процесу, не побоюючись неповного перетворення CO, обумовленого станом рівноваги. У другому рівні на низькотемпературному каталізаторі при 230÷280 °С і низькій концентрації CO на вході в другий щабель (3÷6%) Процес проводять фактично до рівноваги. Така схема дозволяє підвищити ступінь перетворення оксиду карбону (II), знизити витрату водяної пари і таким чином збільшити вихід основного продукту – водню.

Каталізатори конверсії оксиду карбону (II)

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

Довгий час для конверсії оксиду карбону (II) використовували каталізатор на основі магнетиту. Потім він був удосконалений введенням оксиду хрому, який перешкоджає росту кристалів Fe_2O_3, що дозволило збільшити термін служби каталізатора до трьох і більше років. Раніше для одноступінчастої конверсії оксиду карбону (II) застосовували високотемпературний каталізатор, приготований з оксидів заліза і магнію. В даний час, як в нашій країні, так і за кордоном широкого поширення набули порівняно дешеві середньотемпературні залізохромові каталізатори.

Отрутами для залізо-хромових каталізаторів конверсії CO є сіркоорганічні сполуки, сірководень, а також сполуки фосфору, мишьяку, кремнію, хлору. Негативно впливають на них пил і сажа.

Сірководень реагує з каталізатором по реакції:

$$Fe_3O_4 + 3H_2S + H_2 = 3FeS + 4H_2O + 79{,}5 \text{ кДж / моль.} \qquad (4.4)$$

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

ГІАП запропонував спосіб запобігання виділення з каталізатора сірки за рахунок введення добавок основного характеру. Пориста структура каталізаторів конверсії CO, приготованих різними способами, відрізняється головним чином обсягом пор, що впливає на насипну масу. Чим вище пористість, тим менше насипна маса і, отже, менше витрата каталізатора на завантаження реактора. Відновлені каталізатори в процесі промислової експлуатації мало змінюють свою пористість і їх активність визначається лише фазовим і хімічним складами.

У промислових умовах, коли процес конверсії CO здійснюється в дифузійній області, гальмування реакції дифузійними чинниками протікає в порах каталізатора і змінюється в залежності від температури. З іншого боку, активність каталізатора залежить від пористої структури і розмірів його гранул. При однаковій пористості формованих і таблетованих каталізаторів їх активність мало відрізняється один від одного. З підвищенням тиску в системі ступінь ви-

користання внутрішньої поверхні каталізатора зростає, що призводить до збільшення його продуктивності.

До розряду низькотемпературних каталізаторів слід віднести окисний цинкхроммідний каталізатор (НТК-4), розроблений ГІАП. Він дозволяє проводити процес при 450÷520 К. Активність цього каталізатора в порівнянні з закордонними зразками характеризується даними, наведеними в табл.4.1.

Таблиця 4.1 - Значення констант швидкості реакції при стандартних умовах для різних каталізаторів

Каталізатор	Розмір таблетки, мм	Константи швидкості, год$^{-1}$, при			Механічна міцність по торцю, кг/см^2
		500 К	520 К	450 К	
НТК-4 (СССР)	5×5	3,65	4,1	1,75	230
С-18-1 (США)	3×6	3,8	3,65	1,79	191
52-А (Велика Британія)	3,75×5,5	3,55	3,42	2,08	330
1960 (ГДР)	4,4×5	3,63	4,0	–	132

Процес конверсії на цьому каталізаторі навіть при невисокому тиску протікає у внутрішньодифузійній області, тому важливо вдосконалити його пористу структуру, не зменшуючи її механічної міцності. Роботи в цьому напрямку проводяться співробітниками різних інститутів спільно з ГІАП і Сєвєродонецьким п/о «Азот» проведено роботи з удосконалення средньотемпературного залізохромового каталізатора шляхом активації його різними лужними промоторами. В результаті отримано високоактивний середньотемпературний залізоохромовий каталізатор, який за своєю активністю в два рази перевершує застосовуваний нині (константа швидкості реакції при 630 К в стандартних умовах становить 2,5 нсм^3/г·с замість 1,3 нсм^3/г·с для звичайного каталізатора) . Випробування такого каталізатора в промислових конверторах оксиду карбону (II) показали, що вміст СО в конвертованій газі на виході з шару каталізатора знизилося від 2,3÷2,5% (об.) до 1,4÷1,7% (об.). Це, в свою чергу, дозволило збільшити коефіцієнт використання сировини і отримати додаткову кількість аміаку [3].

Кінетика конверсії оксиду карбону (II)

Кінетику реакції конверсії оксиду карбону (II) на різних каталізаторах при атмосферному тиску вивчали багато авторів. Однак при підвищених і високих тисках вона досліджувалася недостатньо. До сих пір немає універсального

кінетичного рівняння, яке було б справедливим в широкому інтервалі значень цих параметрів.

При вивченні кінетики реакції конверсії CO при температурах понад 670К на каталізаторі з непромотованого оксиду заліза (III) і на високотемпературному залізомагнієвому каталізаторі був запропонований механізм, що складається в попереміннному окисленні-відновленні поверхневого мономолекулярного шару каталізатора згідно з наступною схемою:

$$[K] + H_2O = [K]O + H_2;$$

$$[K]O + CO = [K] + CO_2,$$

де [K] - активна ділянка поверхні каталізатора.

Беручи в якості лімітуючої стадії другу реакцію і користуючись сучасною адсорбційної теорією, ці автори запропонували наступне кінетичне рівняння:

$$w = k_1 \cdot p_{CO} \cdot \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^{\beta} - k_2 \cdot p_{CO_2} \cdot \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right)^{1-\beta}, \quad (4.4)$$

де w — швидкість реакції;

p_{CO}, p_{H_2O}, p_{H_2}, p_{CO_2} — парціальні тиски CO, H_2O, H_2, CO_2 відповідно;

k_1, k_2 — константи швидкості прямої і зворотньої реакцій;

β — коефіцієнт, рівний 0,5.

Аналіз цього рівняння, як і досвідчені дані авторів, показують, що водень гальмує реакцію конверсії; оксид карбону (IV) не впливає на швидкість; швидкість реакції пропорційна поточної концентрації оксиду карбону (II); дифузійні фактори в межах температур 400÷500 °С не впливають на швидкість процесу.

Дослідженнями І. П. Кирилова і В. Ф. Саксин були встановлені кінетичні закономірності процесу на різних активованих середньотемпературних каталізаторах. Авторами відзначено, що зміна вмісту водню у вихідній суміші не впливає на швидкість реакції, а оксид карбону (IV) гальмує її. Ці автори, вважаючи гальмуючою стадією окиснення поверхні каталізатора, вивели диференціальне рівняння швидкості реакції:

$$w = k_1 \cdot p_{H_2O} \cdot \left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} \right)^{0,5} - k_2 \cdot p_{H_2} \cdot \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)^{0,5}. \quad (4.5)$$

Виходячи з цього рівняння, І. П. Кирилов вивів інтегральне рівняння [3]:

$$k\tau = \frac{2}{2n - a_0 x} \cdot M_{(x)}, \quad (4.6)$$

де k — константа швидкості прямої реакції;

τ — час контакту, с;

a_0 — вміст CO в вихідному сухому газі, частки одиниці;

n — відношення пар:газ в вихідній суміші;

x—ступінь перетворення CO, частки одиниці;

$M_{(x)}$ — множник, який залежить від x і відношення CO_2:CO, рівного $l = c_0 / a_0$;

c_0 — вміст CO_2 в вихідному газі, частки одиниці.

В. І. Атрощенко і А. Я. Лобойко прийшли до висновку, що швидкість реакції під тиском на залізохромовому каталізаторі з добавками лужних активаторів гальмується утворенням оксидом карбону (IV) і чим нижче температура реакції, тим значніше це гальмування. Реакція має нульовий порядок за воднем у всьому діапазоні досліджених температур і тисків. Якщо реакція конверсії протікає далеко від стану рівноваги і співвідношення пар: газ вище стехіометричного, то по компоненту H_2O порядок відповідає нульовому. Дані по визначенню порядків реакції конверсії оксиду карбону (II) - загального (z) і по CO (m) мають вигляд:

Таблиця 4.2 – Порядки реакції конверсії CO

Ступінь перетворення CO a, %	30	40	50	60	70	80
Загальний порядок z	0,480	0,492	0,496	0,500	0,498	0,494
Порядок по CO m	1,050	1,042	1,056	1,043	–	

Середнє значення z виявилося близьким до 0,5, в той час як значення m відповідає першому порядку.

Таким чином, на підставі експериментально знайдених показників часткових порядків реакції за всіма компонентами, з урахуванням протікання зворотної реакції кінетичне рівняння, що описує швидкість процесу, буде мати вигляд:

$$w = K \cdot p_{CO} \cdot p_{CO_2}^{-r} \cdot M_{(\alpha)}, \tag{4.7}$$

де r — порядок реакції по CO_2, який залежить від температури;

$M_{(\alpha)}$ — множник, який враховує протікання зворотної реакції. Його визначають за відношенням:

$$M_{(\alpha)} = 1 - \frac{K_1}{K_2}, \tag{4.8}$$

де K_1 — константа рівноваги реакції;

K_2 — константа того ж виду, що і константа рівноваги, але в вираз для її визначення підставляються не рівноважні, а тпоточні концентрації компонентів.

Кінетичне рівняння було перевірено за показниками роботи промислових реакторів і показало хорошу стабільність значення константи швидкості реакції, що відзначено і рядом інших авторів, тому цілком може застосовуватися для розрахунків конверторів, як при атмосферному, так і при підвищеному тиску.

Дослідження, проведені Г. Г. Щібря, Н. М. Морозовим і М. І. Тьомкіним на среднетемпературному залізохромовому і низькотемпературному цинкхромомідному каталізаторах, показали, що швидкість реакції підпорядковується залежності:

$$w = k \cdot \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O} - K \cdot p_{H_3} \cdot p_{CO_2}}{A \cdot p_{H_2O} - p_{CO_2}}, \tag{4.9}$$

де w — швидкість реакції;

k — константа швидкості прямої реакції;

K — константа рівноваги;

A — коефіцієнт, який залежить від температури.

Для залізохромового каталізатора:

$$\lg A = -\frac{8800}{4{,}57 \cdot T} + 2{,}31. \tag{4.10}$$

В. І. Атрощенко і Б. Бибра, досліджуючи реакцію конверсії на високотемпературному залізохромовому каталізаторі, нанесеному на оксид магнію, встановили, що швидкість реакції визначається рівнянням:

$$w = k \cdot \frac{p_{CO} - p'_{CO}}{p_{H_2}} \cdot p_{H_2O}^{0,5}, \tag{4.11}$$

де p'_{CO} — рівноважний парціальний тиск оксиду карбону (II).

Дослідження, виконані А. Я. Лобойко на залізохромовому активованому каталізаторі при температурах 320÷500 °С в інтервалі тисків 5,88÷9,8 МПа, свідчать про те, що підвищення тиску незначно зменшує поточний ступінь перетворення оксиду карбону (II).

Для розрахунку часу контакту на середньо температурному каталізаторі використовується рівняння швидкості процесу конверсії:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{K}{\sqrt{P_0 \cdot N_{CO}^0}} \cdot \frac{x_p - x}{\sqrt{n_2 + x}}, \tag{4.12}$$

де τ - приведений час контакту, с; P_0 - тиск, атм;

K - константа швидкості: $K = e^{(17{,}397 - 10093{,}93/T)}$;

x_p – рівноважна ступінь перетворення, частки;

n_2 - співвідношення CO_2/CO в вихідній суміші.

Швидкість реакції парової конверсії CO на низькотемпературному каталізаторі в проточному реакторі ідеального витіснення описується рівнянням:

$$-\frac{dNco}{d\tau} = K \cdot \frac{N_{H_2O} \cdot N_{CO} - \dfrac{N_{CO_2} \cdot N_{H_2}}{K_p}}{A \cdot N_{H_2O} + N_{CO_2}}. \tag{4.13}$$

де τ - приведений час контакту, с;

N_i - об'ємна частка компоненту в *парогазовій* суміші;

K, A - кінетичні константи;

Кр - константа рівноваги реакції.

Продуктивність одиниці об'єму каталізатора z збільшується прямо пропорційно кореню квадратному з значення тиску:

$$z = z_0 \cdot \sqrt{P / P_0}, \tag{4.12}$$

де z_0 — продуктивність одиниці об’єму каталізатора при атмосферному тиску;

P/P_0 — відносний тиск;

P — тиск в системі, Па;

P_0 — стандартний атмосферний тиск, рівний $0{,}98 \cdot 10^5$ Па ≈ 0,1 МПа.

Значення констант швидкості, по даних В. І. Атрощенко зі співробітниками, приведені в таблиці 4.3.

Таблица 4.3– Залежність констант швидкості реакції від тиску

Температура, К	*k* при тиску, Па				
	$0{,}98 \cdot 10^5$	$39{,}2 \cdot 10^5$	$5{,}88 \cdot 10^6$	$7{,}84 \cdot 10^6$	$9{,}8 \cdot 10^6$
320	1,68	1,57	1,41	1,90	1,85
380	6,53	7,20	6,73	7,19	6,41
450	32,6	30,0	31,78	30,83	33,20
500	74,3	76,20	73,0	77,20	75,80

Дійсно, порівнюючи навантаження, при яких в даний час працюють промислові установки конверсії оксиду карбону (II), можна помітити, що їх продуктивність, виражена через об'ємну швидкість, пропорційна кореню квадратному з значення тиску (таблиця 4.4).

Таблиця 4.4- Залежність об'ємної швидкості реакції від застосовуваного тиску

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

Що стосується вибору оптимального тиску на стадії конверсії, то воно, мабуть, буде залежати від сукупності цілого ряду факторів і, зокрема, від способу подальшої переробки конвертованого газу.

У кінетичної області температурна залежність константи швидкості реакції описується рівнянням:

$$k = 4{,}95 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{86000}{RT}\right), \tag{4.13}$$

де 86000 — енергія активації, Дж/моль;

R — газова стала, рівна 8,3143 Дж/(моль · К);

T — температура, К.

4.2. Розрахунок конверсії CO

Мета розрахунку: визначення об'ємів каталізатора числовим інтегруванням відповідних кінетичних рівнянь, складання матеріального балансу по сухому і вологому газу.

1 ступінь [8]

Вихідні дані

Продуктивність за NH_3, R = 600 т/добу.

Концентрація в *сухому* газі на вході, об'ємна частка:

- CO: $m^0_{CO} = 0,1269$;
- CO_2: $m^0_{CO2} = 0,0759$;
- H_2: $m^0_{H2} = 0,5696$.

Співвідношення пара/газ на вході N = 0,588.

Температура на вході T1 = 645 К.

Кінцевий ступінь конверсії Хк = 0,698.

Ступінь використання поверхні каталізатора $\partial = 0,5$.

Коефіцієнт запасу Z = 2. Тиск процесу P_o = 30 атм.

Кількість кроків інтегрування KIN = 20.

1) Концентрації компонентів в парогазовій суміші, об'ємна частка:

$$N^0_{CO} = m^0_{CO}/(1+N) = 0,1269/(1+0,588) = 0,08;$$

$$N^0_{H2O} = N/(1+N) = 0,588/(1+0,588) = 0,37;$$

$$N^0_{CO2} = m^0_{CO2}/(1+N) = 0,0759/(1+0,588) = 0,048;$$

$$N^0_{H2} = m^0_{H2}/(1+N) = 0,5696/(1+0,588) = 0,36.$$

Решта – азот.

2) Коефіцієнт адіабатичного розігріву:

$$\lambda = 41200 \cdot N^0_{CO}/31,4 = 41200 \cdot 0,08/31,4 = 104,8525.$$

3) Крок інтегрування:

$$H = Xк/KIN = 0,698/20 = 0,0349.$$

4) Температура на виході з першої ділянки згідно з адіабатичним законом:

$$T = T1 + \lambda \cdot X = 645 + 104,8525 \cdot 0,0349 = 648,66 \text{ K}.$$

5) Константа рівноваги K_p розраховується за формулою:

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

lgKp=1,201 при 648,66 К, тоді константа рівноваги $Kp = 10^{lgKp} = 15,89$.

6) Співвідношення:

пара/CO $n_1 = N/ m^0_{CO} = 0,588/0,1269 = 4,634;$

CO_2/CO $n_2 = m^0_{CO2}/ m^0_{CO} = 0,0759/0,1269 = 0,6;$

H_2/CO $n_3 = m^0_{H2}/ m^0_{CO} = 0,5696/0,1269 = 4,49.$

$$K_9 = \sqrt{((Kp \cdot (1+n_1) + n_2 + n_3)^2 + 4 \cdot (Kp-1) \cdot (n_2 \cdot n_3 - Kp \cdot n_1))}.$$

$$Xp = (Kp \cdot (1+n_1) + n_2 + n_3 - K_9)/2/(Kp-1).$$

7) Константа швидкості:

$$K = e^{(17,397-10093,93/T)}.$$

$$F = \sqrt{(P_0 \cdot N^0_{co})} \cdot \sqrt{(n_2 + X)}/(X_p - X)/K.$$

8) Час контакту:

$$\tau = F \cdot H.$$

Розрахувати X для кожної ділянки по формулі $X_i = X_{i-1}+H$ (ліміт Хк). По цих поточних значеннях розрахувати для кожної ділянки Ті, lgКрі, Крі, К9і, Хрі, Кі, Fі і час контакту τі (автозаповнення стовпчиків).

9) Загальний час контакту в реакторі :

$$\tau = \Sigma \tau i = 0,2217 \text{ с}.$$

10) Витрата парогазової суміші за рівнянням:

$$R_1 = \frac{R \cdot (1+N) \cdot 2240}{24 \cdot 3600 \cdot (m^0_{H_2} + m^0_{CO} \cdot x_k)},$$

R_1= 37,531 нм^3/с .

11) Об'єм каталізатора:

$$V кат = \tau \cdot R_1 \cdot Z / \partial = 0,2217 \cdot 37,531 \cdot 2/0,5 = 33,29 \text{ м}^3.$$

2 ступінь

Вихідні дані

Продуктивність за NH_3, R = 600 т/добу.

Концентрація в сухому газі на вході, об'ємна частка :

CO m^0_{CO} = 0,0352; CO_2, m^0_{CO2} = 0,1511; H_2, m^0_{H2} = 0,6046.

Співвідношення пара/газ на вході N = 0,53.

Температура на вході в ступінь Т1 = 498 К.

Кінцева ступінь конверсії Хк2 = 0,853.

Ступінь використання поверхні каталізатора $\partial = 0{,}5$.

Коефіцієнт запасу Z = 2. Кількість кроків інтегрування KIN = 20.

1) Концентрації компонентів в *парогазовій* суміші:

$$N^0_{CO} = m^0_{CO}/(1+N) = 0{,}0352/(1+0{,}4588) = 0{,}0241;$$

$$N^0_{H2O} = N/(1+N) = 0{,}4588/(1+0{,}4588) = 0{,}3145;$$

$$N^0_{CO2} = m^0_{CO2}/(1+N) = 0{,}1511/(1+0{,}4588) = 0{,}1036;$$

$$N^0_{H2} = m^0_{H2}/(1+N) = 0{,}6046/(1+0{,}4588) = 0{,}4145.$$

Решта – азот.

2) Коефіцієнт адіабатичного розігріву:

$$\lambda = 41200 \cdot N^0_{CO}/31{,}4 = 31{,}6655.$$

3) Крок інтегрування:

$$H = Xк2/KIN = 0{,}853/20 = 0{,}0427.$$

Приймаємо, що X=0,0427 (ступінь конверсії на першому кроці). Для кожної наступної ділянки рахуємо $X_i = X_{i-1} + H$.

Для кожного поточного Xi розрахувати Ti, lgKi, lgAi , Ki, Ai, lgKpi (9.5а), Kpi, L_1i, L_2i, Fi і τi .

Константа швидкості К і константа А розраховуються на кожному кроці інтегрування за формулами:

$$\lg K = -\frac{8250}{4{,}57 \cdot T} + 4{,}75;$$

$$\lg A = -\frac{4695}{4{,}57 \cdot T} + 1{,}93.$$

Константа рівноваги K_p розраховується згідно залежності:

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

Поточні значення L_1i, L_2i:

$$L_{1i} = \mathrm{N}^0_{\mathrm{CO}} \cdot (Ai \cdot (\mathrm{N}^0_{\mathrm{H_2O}} - \mathrm{N}^0_{\mathrm{CO}} \cdot Xi) + (\mathrm{N}^0_{\mathrm{CO_2}} + \mathrm{N}^0_{\mathrm{CO}} \cdot Xi)).$$

$$L_{2i} = Ki \cdot (\mathrm{N}^0_{\mathrm{CO}} \cdot (1 - Xi) \cdot (\mathrm{N}^0_{\mathrm{H_2O}} - \mathrm{N}^0_{\mathrm{CO}} \cdot Xi) - (\mathrm{N}^0_{\mathrm{CO_2}} + \mathrm{N}^0_{\mathrm{CO}} \cdot Xi) \cdot (\mathrm{N}^0_{\mathrm{H_2}} + \mathrm{N}^0_{\mathrm{CO}} \cdot Xi)/K_{pi}).$$

$$Fi = L_{1i}/L_{2i}.$$

4) Час контакту для кожної ділянки:

$$\tau_i = Fi \cdot H.$$

5) Загальний час контакту в реакторі:

$$\tau = \Sigma\tau i = 0{,}2075 \text{ с.}$$

Витрата парогазової суміші R_1, нм^3/с, на *вході* в 2 ступінь дорівнює витраті парогазової суміші на *виході* з першої ступені, якщо відсутнє додаткове зволоження: R_1= 37,531 нм^3/с.

При відсутності даних по перший ступені (тобто розрахунок починається відразу з 2 ступені) R_1 розраховується за рівняння:

$$R_1 = \frac{R \cdot (1+N) \cdot 2240}{24 \cdot 3600 \cdot \left(m^0_{H_2} + m^0_{CO} \cdot x_k\right)},$$

при Хк=Хк2: R_1=35,75 .

6) Об'єм каталізатора, м^3:

$$V\text{кат} = \tau \cdot R_1 \cdot Z / \partial = 0{,}2075 \cdot 35{,}7554 \cdot 2/0{,}5 = 29{,}68.$$

Розрахунок матеріального балансу

Для розрахунку об'ємних витрат по компонентах у приході на 1 ступінь використовують загальну формулу:

$$V^0_i = R \cdot C_i,$$

де R – витрата газу, нм^3/с; Сі – концентрація компоненту в цьому газі, об. частки.

Для вологого газу у цю формулу підставляємо R_1, а для сухого – R_2, при цьому значення R_2 знаходимо із системи рівнянь:

$$\begin{cases} N = \dfrac{R_{H2O}}{R_2} \\ R_1 = R_{H2O} + R_2 \end{cases}$$

Звідки $R_2=R_1-R_{H2O}$, при цьому $R_{H2O}=N \cdot R_1/(1+N)$= 0,588·37,531/(1+0,588)=13,897;

$$R_2 = 37{,}531\text{-}13{,}897 = 23{,}634 \text{ нм}^3/\text{с}.$$

Виводимо формули для сухого газу в статті приходу:

$$V^0_{CO} = R_2 \cdot \mathrm{m}^0_{CO},\ V^0_{CO2} = R_2 \cdot \mathrm{m}^0_{CO2},\ V^0_{H2} = R_2 \cdot \mathrm{m}^0_{H2},$$
$$V^0_{N2} = R_2 \cdot (1 - \mathrm{m}^0_{CO} - \mathrm{m}^0_{CO2} - \mathrm{m}^0_{H2}).$$

Для вологого газу:

$$V^0_{CO} = R_1 \cdot \mathrm{N}^0_{\mathrm{CO}},\ V^0_{CO2} = R_1 \cdot \mathrm{N}^0_{\mathrm{CO2}},\ V^0_{H2} = R_1 \cdot \mathrm{N}^0_{\mathrm{H2}},\ V^0_{H2O} = R_1 \cdot \mathrm{N}^0_{\mathrm{H2O}},$$
$$V^0_{N2} = R_1 \cdot (1 - \mathrm{N}^0_{\mathrm{CO}} - \mathrm{N}^0_{\mathrm{CO2}} - \mathrm{N}^0_{\mathrm{H2}} - \mathrm{N}^0_{\mathrm{H2O}}).$$

Розрахунок об‘ємів газу у статті витрат:

$$V^K_{CO} = V^0_{CO} - V^0_{CO} \cdot X_k;\ V^K_{CO2} = V^0_{CO2} + V^0_{CO} \cdot X_k;$$

$$V^K_{H2} = V^0_{H2} + V^0_{CO} \cdot X_k;\ V^K_{H2O} = V^0_{H2O} - V^0_{CO} \cdot X_k.$$

Для другої ступені формули для розрахунків матеріального балансу аналогічні. Результати звести в таблицю: м^3, % об., кг, % мас.

Таблиця 4.5 – Контрольний розрахунок матеріального балансу 1-го ступеня для сухого газу

Прихід					Витрата				
компонент	м^3/т	%об	кг/т	%мас	компонент	м^3/т	%об	кг/т	%мас
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CO	2,99	12,7	3,74	24,66	CO	0,90	3,52	1,13	6,7
CO_2	1,79	7,59	3,52	23,18	CO_2	3,88	15,11	7,63	45
H_2	13,4	56,9	1,20	7,90	H_2	15,5	60,4	1,38	8,2
N_2	5,37	22,7	6,72	44,24	N_2	5,37	20,9	6,72	40
Всього	23,6	100	15,2	100	Всього	25,7	100	16,8	100

Таблиця 4.6 – Контрольний розрахунок матеріального балансу 1-го ступеня для вологого газу

Прихід					Витрата				
компонент	м^3/т	%об	кг/т	%мас	компонент	м^3/т	%об	кг/т	%мас
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CO	3,00	7,99	3,75	14,22	CO	0,91	2,41	1,13	4,3
CO_2	1,79	4,78	3,52	13,36	CO_2	3,89	10,36	7,64	29
H_2	13,46	35,87	1,20	4,56	H_2	15,56	41,45	1,39	5,3
H_2O	13,90	37,03	11,17	42,35	H_2O	11,80	31,45	9,48	36
N_2	5,37	14,33	6,72	25,50	N_2	5,37	14,33	6,72	26
Всього	37,53	100	26,37	100	Всього	37,53	100,	26,37	100

Таблиця 4.7 – Контрольний розрахунок матеріального балансу 2-го ступеня для сухого газу

Прихід					Витрата				
компонент	$м^3/т$	%об	кг/т	%мас	компонент	$м^3/т$	%об	кг/т	%мас
CO	0,86	3,52	1,08	6,706	CO	0,13	0,492	0,15	0,93
CO_2	3,70	15,11	7,28	45,23	CO_2	4,44	17,25	8,72	51,66
H_2	14,82	60,46	1,32	8,227	H_2	15,6	60,462	1,38	8,22
N_2	5,37	20,91	6,41	39,83	N_2	5,37	19,921	6,40	37,95
Всього	24,51	100	16,1	100	Всього	25,2	100	16,6	100

Таблиця 4.8 – Контрольний розрахунок матеріального балансу 2-го ступеня для вологого газу

Прихід					Витрата				
компонент	$м^3/т$	%об	кг/т	%мас	компонент	$м^3/т$	%об	кг/т	%мас
CO	0,86	2,41	1,08	4,293	CO	0,13	0,35	0,15	0,63
CO_2	3,70	10,35	7,28	28,96	CO_2	4,44	12,41	8,72	34,71
H_2	14,82	41,44	1,32	5,267	H_2	15,6	43,50	1,38	5,52
H_2O	11,24	31,45	9,04	35,97	H_2O	10,5	29,39	8,44	33,61
N_2	5,13	14,33	6,41	25,5	N_2	5,13	14,33	6,40	25,50
Всього	35,75	100	25,1	100	Всього	35,8	100	25,1	100

5 ОЧИЩЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ГАЗУ ВІД ОКСИДУ КАРБОНУ (IV)

5.1. Теоретичні відомості

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

Розчинність газів завжди збільшується зі збільшенням тиску, точніше зі збільшенням парціального тиску газу Р (наприклад, Рсо2), рівного добутку загального тиску Р і концентрації даного газу в газовій суміші.

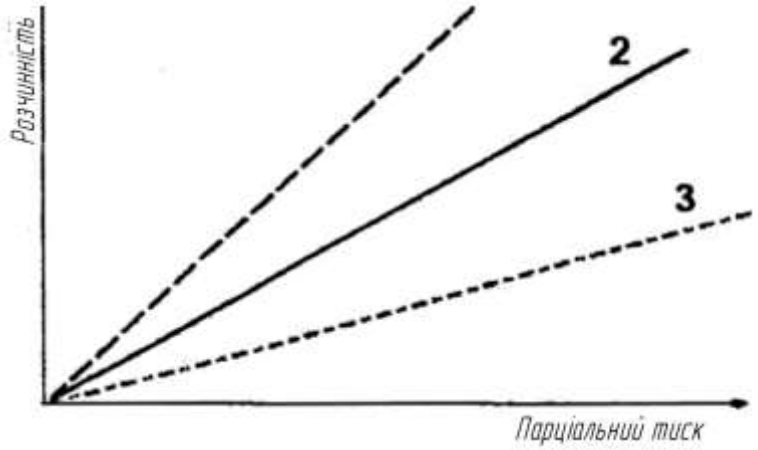
$$P_{CO_2} = P \cdot \varphi_{CO_2} \tag{5.1}$$

де φ_{CO_2} - молярна частка газу (тут - CO_2) в газовій суміші.

При так званій фізичній абсорбції, якщо вона протікає при не дуже високому парціальному тиску і при невеликих концентраціях розчиненого газу в рідині, відповідно до закону Генрі розчинність газів Х. зростає пропорційно його парціальному тиску (рисунок 5.1) [4]:

$$X_{CO_2} = K \cdot P_{CO_2} \tag{5.2}$$

де X_{CO_2} - мольна частка CO_2 в розчині. К – коефіцієнт Генрі.



1, 2 – органічний розчинник; 3 – вода.

Рисунок 5.1 – Розчинність газів при фізичній абсорбції (поглинання CO_2)

Вода була одним з перших абсорбентів для вилучення CO_2. Однак недолік води – порівняно низька поглинальна здатність, що призводить до великих витрат електроенергії на перекачування великої кількості води, відповідно великі габарити апаратури, необхідність роботи під тиском, низька селективність, яка веде до суттєвих втрат водню, труднощі досягнення тонкого очищення. Перевага води, як і інших процесів фізичної абсорбції, – можливість десорбції CO_2 (регенерації розчинника) тільки зниженням тиску, віддувкою будь-яким газом або вакуумуванням.

Інша група абсорбентів - це хемосорбенти, тобто абсорбенти, котрі вступають з CO_2 в хімічну реакцію. Це процеси хімічної абсорбції - хемосорбції. Їх особливість - висока поглинальна здатність і селективність, можливість тонкого очищення, висока швидкість абсорбції. Однак хемосорбентом, як правило, необхідно регенерувати нагріванням і кип'ятінням з великими витратами тепла

Існують і процеси хемосорбції, засновані на незворотних хімічних реакціях, такі як абсорбція CO_2 лугом, наприклад, КОН або NaOH:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O \qquad (5.3)$$

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

Наступна стадія реакції (5.3) – утворення гідрокарбонату калію:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3 \qquad (5.4)$$

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

Очищення газів від CO_2 водними розчинами моноетаноламіну

Цей процес до останнього часу був основним у виробництві аміаку. В даний час він зберігає своє значення, незважаючи на його заміну на багатьох заводах розчинами МДЕА і на конкуруючу технологію очищення газу розчинами гарячого поташу. Крім того, МЕА-очищення поки не може бути замінена при очищенні газу під низьким тиском.

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

$$2RNH_2 + CO_2 = RNHCOONH_3R, \qquad (5.5)$$

$$2RNH_2 + CO_2 + H_2O = (RNH_3)_2CO_3, \quad (5.6)$$

$$(RNH_3)_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2RNH_3HCO_3 \quad (5.7)$$

У наведених рівняннях R - група $OHCH_2CH_2$.

Як видно з рівнянь (5.5) – (5.7), в ході абсорбції утворюються хімічні сполуки - карбамати, гідрокарбонати і гідроксил карбамати. Однак ці сполуки все ж мають при нормальних умовах помітний тиск насичених парів, так що склад рівномірного розчину змінюється в залежності від парціального тиску кислих газів. При підвищенні температури тиск парів цих сполук швидко росте, нагріванням розчину можна десорбувати з нього кислі гази.

Як видно з рівняння (5.5), МЕА може безпосередньо реагувати з оксидом карбону (IV), утворюючи карбонат моноетаноламмонію. Ця реакція, на відміну від повільних реакцій (5.6) і (5.7), протікає досить швидко. У таку ж реакцію (5.5) втупає ДЕА. Цим значною мірою пояснюється висока швидкість абсорбції CO_2 розчинами МЕА (і в дещо меншій мірі розчинами ДЕА), можливість тонкого очищення газу і відносно невеликі габарити, абсорберів і десорбера (регенераторів).

Третинні аміни (ТЕА і МДЕА) вступають в реакцію з CO_2 тільки по реакціях типу (5.6) і (5.7). Ці реакції записані вище в спрощеному вигляді – насправді третинні етаноламіни взаємодіють за цим механізмом не з молекулою CO_2, а тільки з іонами HCO_3^-, утворення яких можливе тільки після реакції CO_2 з іонами OH^- або молекулами води за відомими реакціями:

$$CO_2 + OH^- = HCO_3^-,$$

$$CO_2 + H_2O = HCO_3^- + H^+.$$

Швидкості цих реакцій малі в порівнянні зі швидкістю реакції (5.5) і в значній мірі лімітують швидкість поглинання CO_2 етаноламіном.

В результаті ТЕА і МДЕА, на відміну від МЕА, мають досить низьку поглинальну здатність при малих парціальних тисках CO_2. Однак були виявлені наступні переваги третинних амінів:

1. Третинні аміни не здатні вступати в реакцію типу (5.5) з утворенням побічних продуктів реакцій.

2. Зіставлення виду рівноважних кривих (рисунок 5.2), якісно хатеризує поглинальну здатність ТЕА і МДЕА, показує, що при підвищеному тиску їх поглинальна здатність не менша, ніж у МЕА, зате їх значною мірою можна регенерувати скиданням тиску абсорбенту при його регенерації, а значить, економити тепло.

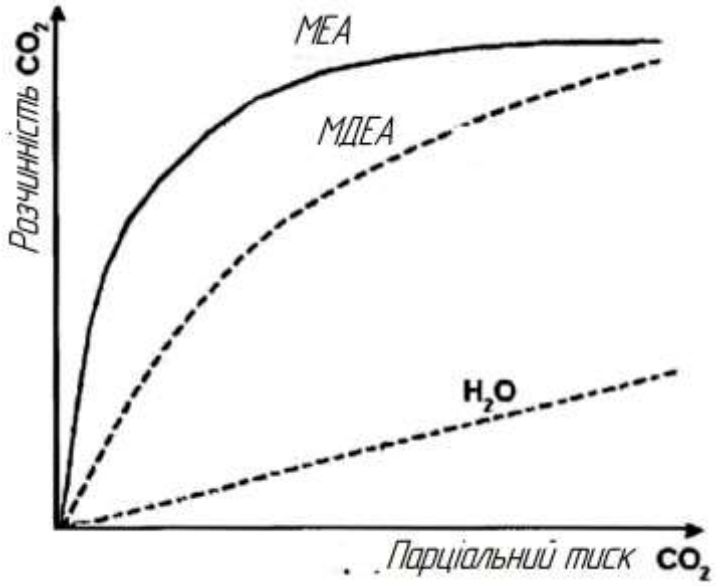


Рисунок 5.2 – Розчинність CO_2 в різних абсорбентах

Концентрація розчину МЕА в абсорбенті може змінюватися в широких межах. Зазвичай її вибирають з міркувань боротьби з корозією і з осмоленням розчину, а також прагнучи зменшити витрату тепла і збільшити продуктивність агрегату. На установках очищення розчином МЕА концентрацію розчину встановлюють зазвичай не вище 20%. Чим менше концентрація етаноламіну, тим менше корозія сталевої апаратури внаслідок зниження концентрації сполук етаноламіну з кислим газом в розчині.

Вплив різних факторів на витрату тепла при МЕА-очищенні

Вплив тиску в регенераторі на витрату тепла і на глибину регенерації МЕА-розчину

Абсолютно справедливо вважається, що чим нижче тиск, тим менше розчинність газу. Як не дивно, але при десорбції CO_2 з розчину МЕА вигідно не знижувати тиск, а підвищувати його. Чому? Справа в тому, що для того, щоб почалася десорбція, необхідно, щоб сума парціальних тисків водяної пари і CO_2 була трохи вище тиску в регенераторі. Крім того важливо, щоб більше десорбувалося вуглекислого газу (щоб краще йшла регенерація розчину) і щоб менше випаровуволось води (щоб менше витрачати на це тепла). Отже, важливо, щоб відношення рівноважних парціальних тисків P_{H2O}/P_{CO2} було мінімальним, інакше води буде випаровуватися надмірно багато в порівнянні з десорбцією CO_2. Для збільшення рівноважної температури (тобто температури кипіння) потрібно підняти тиск в регенераторі. Якщо ж просто піднімати температуру, не піднімаючи тиск, то це призведе до перевитрати пари.

Вплив ступеня регенерації МЕА-розчину на витрату тепла

Доведено розрахунками і промисловим досвідом, що існує оптимальна ступінь регенерації розчину, що відповідає мінімальній витраті тепла. Ця величина для 20% -го розчину становить зазвичай 0,13 ÷ 0,17 мольCO_2/моль МЕА (19÷ 24,5 г / л).

Фізичний зміст цього оптимуму простий. Якщо розчин регенерують погано, це призводить до надмірної циркуляції розчину і до надмірних витрат тепла на його нагрівання. Якщо ж розчин регенерують надмірно добре, то це призводить до надмірних втрат тепла з парогазової сумішшю на виході з регенератора. Зовні це визначають по температурі ПГС на виході з регенератора, яка стає помітно вище температури насиченого розчину на вході в регенератор. Оптимальна ступінь регенерації залежить від стану теплообмінників та інших параметрів.

Вплив ступеня очищення газу

Як відомо, максимальна концентрація CO_2 в очищеному газі обмежена вимогами стадії метанування, оскільки чим ця концентрація вище, тим сильніше нагрівається каталізатор. Тому вона не повинна перевищувати 0,1% і, згідно з регламентом, становить 0,03÷0,05% (300÷500 ppm). Однак МЕА, на відміну від інших абсорбентів, дозволяє без особливих труднощів досягати значно більш глибокого очищення.

Очищення газу від оксиду карбону (IV) водними розчинами активованого метилдиетаноламіну (МДЕА)

В останні роки намітилася тенденція заміни МЕА на МДЕА. Цей третинний алканоламіни близький за властивостями до ТЕА, але поглинальні властивості МДЕА по відношенню до оксиду карбону (IV) трохи вище. Однак промислове застосування МДЕА вперше знайшов саме внаслідок його відносно малої (у порівнянні з МЕА і ДЕА) поглинальної здатності при низькому парціальному тиску CO_2. Тому спочатку МДЕА використовувався для селективного очищення природного газу від сірководню в присутності CO_2.

Аналогічно поташу, він регенерується легше, з деяким зниженням витрати тепла, але для тонкої очистки необхідно, як і при очищенні поташем, додавати активатор.

Серед різних активаторів найбільш поширеним виявився піперазин. Піперазин відноситься до вторинних алканоламінів, тому він збільшує поглинальну здатність МДЕА, особливо при низькому парціальному тиску CO_2.

Для абсорбції CO_2 зазвичай застосовується абсорбент αМДЕА - активований піперазином водний розчин МДЕА. Його склад наведено в таблиці 5.1:

Таблиця 5.1 – Склад розчину αМДЕА

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

Оскільки в літературі наведено в основному дані по МДЕА, то є важливим порівняння МДЕА і аМДЕА.

Теплота абсорбції CO_2 розчином аМДЕА становить 571 ккал/м^3 CO_2. Це на 5,2% більше, ніж у МДЕА.

Розчинність CO_2 в МДЕА-розчинах залежить від тиску CO_2 і температури. На рисунку 5.3 представлені відношення розчинності аМДЕА і МДЕА при тисках від 10^{-4} до 6 бар і температурах 50÷120 °С. Ефект активатора помітно позначається при малих ступенях карбонізації. Це особливо важливо для досягнення тонкого очищення (верх абсорбера). в умовах низу абсорбера (насичений розчин, Р = 4÷6 бар) МДЕА і аМДЕА майже не відрізняються, тобто піперазин спрацьовується вже у верхній частині абсорбера.

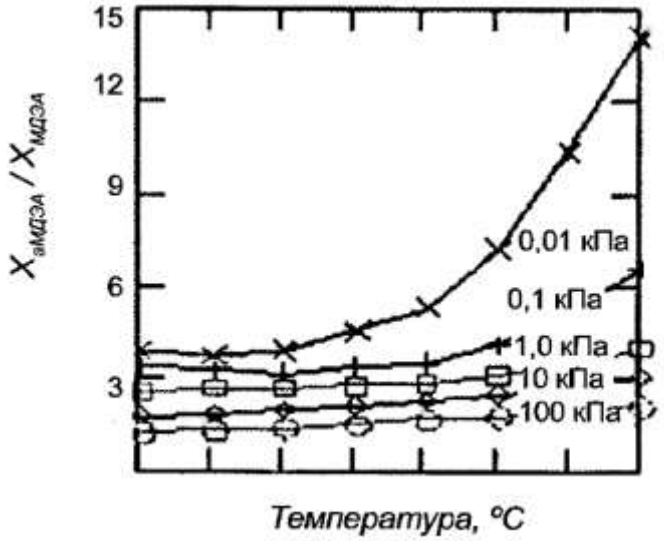


Рисунок 5.3 – Залежність відношення $X_{аМДЕА}/X_{МДЕА}$ від температури при різному тиску CO_2

Рівноважний тиск CO_2 (позначений Рсо2) визначається ступенем карбонізації а, моль CO_2/моль амінів, і температурою Т. Рівноважний тиск CO_2 для МДЕА більше, ніж для аМДЕА. Тобто, з ростом ступеня карбонізації відношення зменшується. При α≈ 0,02÷0,05 воно становить близько 10, а при α≈0,6÷0,7 наближається до одиниці.

Очищення газів гарячими розчинами карбонату калію

На багатьох агрегатах, закуплених за кордоном, продовжують експлуатуватися установки очищення газу від CO_2, засновані на його абсорбції гарячими розчинами поташу (карбонату калію, K_2CO_3). Поташ в якості хемосорбенту застосовувався і раніше при температурі навколишнього середовища до впровадження МЕА.

Однак розчинність поташу у воді невелика, і особливо мала розчинність гідрокарбонату калію - продукту реакції CO_2 з поташем:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3. \quad (5.8)$$

Крім того, швидкість цієї реакції при звичайних температурах мала. З усіх цих причин абсорбція CO_2 в зазначених умовах давно не застосовується. З тієї ж причини не застосовується і абсорбція розчинами соди Na_2CO_3 тому, що розчинність солей натрію в воді істотно нижче розчинності солей калію.

Основна ідея переходу на очистку гарячими розчинами поташу полягає в тому, що з підвищенням температури збільшується розчинність солей і швидкість хімічної реакції (5.8).

Основні технологічні переваги гарячої поташевою очищення перед МЕА очищенням (в її класичному, застарілому варіанті) такі:

1. Теплота абсорбції CO_2 в розчинах гарячого поташу приблизно в 2,5 рази менше, ніж при абсорбції розчинами МЕА (близько 282 ккал/м^3 CO_2 в порівнянні з приблизно з 700 ккал/м^3 CO_2). Це дозволяє в деякій мірі знизити витрати тепла на регенерацію абсорбенту.

Таким чином, поташ є більш «слабким» абсорбентом в порівнянні з МЕА, що дає йому перевагу при його регенерації, але й погіршує його абсорбційні якості. Тому поташ непридатний при низькому тиску абсорбції і при звичайних тисках синтезу аміаку не дозволяє отримати настільки ж глибоке очищення, як МЕА. В кінцевому підсумку доводиться поташ «активувати». Найбільш поширеним активатором є ДЕА, хоча впроваджуються і інші активатори.

2. Розчинність CO_2 у водних розчинах поташу збільшується зі збільшенням тиску не настільки різко, як при абсорбції розчином МЕА. Тому при дроселюванні (зниженні тиску) насиченого розчину поташу, виділяється більше CO_2, ніж при МЕА очищення [4].

5.2. Очищення розчином моноетаноламіну

Мета розрахунку: складання матеріального і теплового балансів, визначення параметрів апаратурного оформлення хемосорбційного процесу очищення технологічного газу від CO_2.

5.2.1. Матеріальний баланс

Вихідні дані

Продуктивність по аміаку П =600 т/добу.

Температура МЕА на вході $T_{вх}$ =313 К.

Концентрація МЕА на вході в абсорбер C_{MEA} =18% мас.

Кінцева концентрація CO_2 $W_к(CO_2)$ = 0,01%.

Ступінь карбонізації розчину на вході $x_{вх}$= 0,1.

Ступінь карбонізації розчину на виході $x_{вих}$= 0,5.

Тиск у абсорбері $P_{абс}$= 2,5 МПа або $P'_{абс}$ = 25 атм.

Діаметр абсорберу D = 2,54 м.

Об'ємна доля компонентів у вихідній суміші, %:

$W(CO_2)$ = 17,54; $W(CO)$ =0,499; $W(H_2)$ = 61,454; $W(CH_4)$ = 0,269;

$W(N_2)$ = 19,729; $W(Ar)$ = 0,259; $W(H_2O)$ = 0,25.

Молярні маси компонентів суміші, кг/кмоль:

$M(CO_2)$ = 44; $M(CO)$ = 28; $M(H_2)$ = 2; $M(CH_4)$= 16; $M(N_2)$ = 28;

$M(Ar)$ = 40; $M(H_2O)$ = 18; $M(MEA)$= 61.

Густина газів при нормальних умовах ρ, кг/м^3:

$\rho(CO_2)$ = 1,964; $\rho(CO)$ = 1,25; $\rho(H_2)$ = 0,089; $\rho(CH_4)$ = 0,714;

$\rho(N_2)$ = 1,25; $\rho(Ar)$ = 1,785; $\rho(H_2O)$ = 0,804.

Алгоритм розрахунку [8]

1. Витрата водню R, що необхідна для підтримання заданої продуктивності по аміаку з урахуванням надлишку 13%, що пов’язаний з його втратою на стадіях технологічного процесу виробництва аміаку, м^3/добу:

$$R = \frac{П \cdot 1000 \cdot 3 \cdot M(H_2) \cdot 1{,}13}{2 \cdot M(NH_3) \cdot \rho(H_2)} = 1344349 .$$

2. Витрата вихідного газу, що подається на очищення, V_0, м^3/год :

$$V_0 = \frac{R \cdot 100}{W(H_2) \cdot 24} = 91148{,}7 .$$

3. Витрата CO_2, Q(CO_2), м^3/год:

$$Q(CO_2) = \frac{V_0 \cdot W(CO_2)}{100} = 15987;$$

$$Q``(CO_2) = Q(CO_2) \cdot \rho(CO_2) = 31399 кг/год.$$

Аналогічно розраховуються витрати інших компонентів суміші (CO, H_2, CH_4, N_2, Ar, H_2O).

4. Витрати газу до очищення Q"$_г$, кг/год:

Q"$_г$=Q"(CO_2)+Q"(CO)+Q"(H_2)+Q"(CH_4)+Q"(N_2)+Q"(Ar)+Q"(H_2O) =60211.

5. Витрати очищеного газу (*в першому наближенні*) $V_к$, м^3/год:

$$V_k = \frac{V_0 \cdot (100 - W(CO_2))}{100 - W_k(CO_2)} = 75169$$

5. Кількість поглинутого CO_2 в першому наближенні дорівнює зміні об’єму газу, м^3/год:

$$\Delta V = V_0 - V_k$$

Густина розчину MEA, ρ(MEA), кг/м^3:

$$\rho(MEA) = 1157,767 + 0,357 \cdot C_{MEA} - 0,533 \cdot T_{вх} = 997,364.$$

Молярна концентрація водного розчину MEA, $C_м$(MEA), кмоль/м^3:

$$C_м(MEA) = \frac{\rho(MEA) \cdot C(MEA)}{M(MEA) \cdot 100} = 2,94.$$

Витрати розчину MEA, L(MEA), м^3/год:

$$L(MEA) = \frac{\Delta V}{22,4 \cdot C(MEA) \cdot (Хвих - Хвх)} = 606.$$

Витрати розчину MEA на вході в абсорбер, L'(MEA), кг/год:

$$L'(MEA) = \rho(MEA) \cdot L(MEA) = 604401;$$

$$L'' = \frac{L'(MEA) \cdot C(MEA)}{M(MEA) \cdot 100} = 1783,5 кмоль/год.$$

Витрати MEA до абсорбції, Q"(MEA), кг/год:

$$Q''(MEA) = \frac{L'(MEA) \cdot C(MEA)}{100} = 108792.$$

7. Витрати CO_2 з розчином MEA до абсорбції, B'(CO_2), кг/год:

$$B'(CC_2) = Хвх \cdot L''(MEA) \cdot M(CO_2) = 7847$$

Витрати H_2O з розчином до абсорбції, В'(H_2O), кг/год:

$$В'(H_2O) = L'(MEA) - Q''(MEA) - B'(CO_2) = 487761{,}6;$$

$$В(H_2O) = \frac{B'(H_2O)}{1000} = 487{,}8.$$

8. Витрати CO_2 з газом після очистки, Д(CO_2), м^3/год:

$$Д(CO_2) = \frac{V_k \cdot W_k(CO_2)}{100} = 7{,}517;$$

$$Д'(CO_2) = Д(CO_2) \cdot \rho(CO_2) = 14{,}76 кг/год.$$

Кількість поглинутого CO_2 П(CO_2), м^3/год:

$$П(CO_2) = \frac{W(CO_2) \cdot V_0}{100} - Д(CO_2) = 15980$$

$$П'(CO_2) = П(CO_2) \cdot \rho(CO_2) = 31384{,}7 \text{ кг/год.}$$

Починаючи з пункту 6, організувати ітераційний розрахунок: привласнити у відповідній комірці ΔV = П(CO2) і перерахунок відбудеться автоматично. Для організації ітерації: «Сервис», «Параметри», «Вычисления», відмітити «итерации», ОК.

9. Кількість абсорбованих компонентів газової суміші при робочих умовах далі визначається за їх розчинністю у воді при нормальних умовах – перша цифра в чисельнику.

Кількість поглинутого CO, П(CO), м^3/год:

$$П(CO) = \frac{0.0165 \cdot B(H_2O) \cdot 273 \cdot P'_{абс} \cdot W(CO)}{T_{вх} \cdot 100} = 0{,}88;$$

або $П'(CO) = П(CO) \cdot \rho(CO) = 1{,}1$ кг/год.

Кількість поглинутого H_2, П(H_2).м^3/год:

$$П(H_2) = \frac{0.0153 \cdot B(H_2O) \cdot 273 \cdot P'_{абс} \cdot W(H_2)}{T_{вх} \cdot 100} = 100;$$

або $П'(H_2) = П(H_2) \cdot \rho(H_2) = 8{,}9$ кг/год.

Кількість поглинутого CH_4, П(CH_4), м^3/год:

$$П(CH_4) = \frac{0{,}02369 \cdot B(H_2O) \cdot 273 \cdot P'_{абс} \cdot W(CH_4)}{T_{вх} \cdot 100} = 0{,}68;$$

або $П'(CH_4) = П(CH_4) \cdot \rho(CH_4) = 0{,}48$ кг/год.

Кількість поглинутого N_2, П(N_2), м^3/год:

$$П(N_2) = \frac{0.011 \cdot B(H_2O) \cdot 273 \cdot P'_{абс} \cdot W(N_2)}{T_{вх} \cdot 100} = 23,1;$$

або *П'(N₂) = П(N₂)· ρ(N₂) = 28,9 кг/год.*

Кількість поглинутого Ar, П(Ar), м^3/год:

$$П(Ar) = \frac{0.0252 \cdot B(H_2O) \cdot 273 \cdot P'_{абс} \cdot W(Ar)}{T_{вх} \cdot 100} = 0,69;$$

або *П'(Ar) = П(Ar)· ρ(Ar) = 1,24 кг/год.*

10. Витрати CO після очищення Д(CO), м^3/год:

$$Д(CO) = Q(CO) - П(CO) = 453,96;$$

або *Д'(CO) = Д(CO)· ρ(CO) = 567,4 кг/год.*

Аналогічно розраховують витрати H_2, CH_4, N_2 і Ar після очищення.

11. Тиск пари води P(H_2O) в газі після очищення визначають за наступним рівнянням, атм:

$$P(H_2O) = \frac{e^{20.4897-(5156/T_{вх})}}{760} 0,072.$$

Молярна частка H_2O, N(H_2O), в очищеному газі складає:

$$N(H_2O) = \frac{P(H_2O)}{P'_{абсорбера}} = 0,0029.$$

Витрати H_2O після очищення, Д(H_2O), м^3/год:

$$Д(H_2O) = \frac{V_k \cdot N(H_2O)}{1 - N(H_2O)} = 217,6;$$

$$Д'(H_2O) = \frac{Д(H_2O) \cdot 18}{22,4} = 174,9 кг/год.$$

Таким чином сконденсувалося водяної пари, кг/год.:

$$\Delta Д = Q''(H_2O) - Д'(H_2O) = 8,65.$$

12. Витрати газу після очищення Д$_г$, м^3/год:

$$Д_г = Д(H_2O) + Д(CO) + Д(CO_2) + Д(H_2) + Д(CH_4) + Д(N_2) + Д(Ar) = 75033.$$

Результат не співпадає з розрахованим вище в п.5 $V_к$= 75169, тому необхідно організувати ітераційний розрахунок, починаючи з п. 5: привласнити у відповідній комірці $V_к$ = Д$_г$ і перерахунок відбудеться автоматично. Для організації ітерації: «Сервис», «Параметри», «Вычисления», відмітити «итерации», ОК.

Отримані дані занести до таблиці 5.2.

Кількість поглинутих компонентів суміші $П'_{комп}$, кг/год:

$$П'_{комп} = П'(CO) + П'(CO_2) + П'(H_2) + П'(CH_4) + П'(N_2) + П'(Ar) = 31425{,}6.$$

Витрати розчину МЕА на виході із абсорбера Ф(МЕА), кг/год:

$$Ф(МЕА) = П'_{комп} + L'(МЕА) + \Delta Д = 641019.$$

Отримані дані занесено до таблиці 5.2

Таблиця 5.2 - Матеріальний баланс процесу очищення технологічного газу

Прихід				
Компонент	$м^3$/год	%	кг/год	%
1	2	3	4	5
Технологічний газ	V0		Q’’г	
CO_2	Q(CO_2)		Q’’ (CO_2)	
CO	Q(CO)		Q’’ (CO)	
H_2	Q(H_2)		Q’’ (H_2)	
CH_4	Q(CH_4)		Q’’ (CH_4)	
N_2	Q(N_2)		Q’’ (N_2)	
Ar	Q(Ar)		Q’’ (Ar)	
H_2O	Q(H_2O)		Q’’ (H_2O)	
Розчин МЕА	-		L’(МЕА)	
МЕА	-		Q’’(МЕА)	
H_2O	-		В’(H_2O)	
CO_2	-		В’(CO_2)	
Всього	V0		Q’’г+ L’(МЕА)	
Витрата				
Компонент	$м^3$/год	%	кг/год	%
Технологічний газ	Дг		ΣД’і	
CO_2	Д(CO2)		Д’(CO2)	

Продовження таблиці 5.2

1	2	3	4	5
CO	Д(CO)		Д’(CO)	
H_2	Д (H_2)		Д’(H_2)	
CH_4	Д (CH_4)		Д’(CH_4)	
N_2	Д (N_2)		Д’(N_2)	
Ar	Д (Ar)		Д’(Ar)	
H_2O	Д (H_2O)		Д’(H_2O)	
Розчин МЕА			Ф(МЕА)	
МЕА			Q’’(МЕА)	
H_2O			В’(H_2O)+ ΔД	
CO_2			П’(CO_2)+В’(CO_2)	
CO			П’(CO)	
H_2			П’(H_2)	
CH_4			П’(CH_4)	
N_2			П’(N_2)	
Ar			П’(Ar)	
Всього			ΣД’і+ Ф(МЕА)	

Таблиця 5.3 – Контрольний розрахунок очищення газу розчином МЕА

Прихід				
Компонент	$м^3$/год	%	кг/год	%
1	2	3	4	5
Технологіч-ний газ	91148,7	100,0	60211,3	100
CO_2	15987,49	17,54	31399,42	52,15
CO	454,8	0,5	568,5	0,94
H_2	56014,5	61,4	4985,2	8,28
CH_4	245,19	0,27	175,0	0,29

Продовження таблиці 5.3

1	2	3	4	5
N_2	17982,7	19,7	22478,41	37,33
Ar	236,07	0,2	421,4	0,70
H_2O	227,87	0,25	183,2	0,30
Розчин MEA	-	-	604401,1	100
MEA	-	-	108792,2	18,0
H_2O	-	-	487761,6	80,7
CO_2	-	-	7847,3	1,3
Всього	91148,73		664612,5	
Витрата				
Компонент	$м^3$/год	%	кг/год	%
Технологіч-ний газ	75035,860	100,000	28779,924	100,000
CO_2	7,500	0,010	14,740	0,050
CO	453,956	0,605	567,446	1,972
H_2	55914,539	74,517	4976,394	17,291
CH_4	244,512	0,326	174,582	0,607
N_2	17959,651	23,935	22449,564	78,004
Ar	235,381	0,314	420,155	1,460
H_2O	220,320	0,294	177,043	0,615
Розчин MEA	-	-	635832,560	100,000
MEA	-	-	108792,209	17,120
H_2O	-	-	487767,812	76,750
CO_2	-	-	39231,969	6,130
CO	-	-	1,095	0,000
H_2	-	-	8,900	0,001
CH_4	-	-	0,484	0,0001
N_2	-	-	28,852	0,005

Кінець таблиці 5.3

1	2	3	4	5
Ar	-	-	1,239	0,0002
Всього	75035,860		664612,483	

5.2.2. Теплові розрахунки

Розрахунок теплового балансу процесу очищення зводиться до розрахунку температури розчину на виході із абсорбера $T_{вих}$, К:

$$T_{вих} = T_{вх} + \frac{П(CO_2) \cdot 44 \cdot Q}{22.4 \cdot Ф(MEA) \cdot \bar{C}_{MEA}} = 336,5K,$$

де Q – тепловий ефект абсорбції (Q = 1918 кДж/кг CO_2);

$\bar{C}_{MEA}$ - середня теплоємність МЕА ($\bar{C}_{MEA}$ = 4 кДж/(кг·К).

5.2.3. Розрахунок насадкового абсорбера

Метою розрахунку є визначення висоти насадки при заданому діаметрі абсорберу і за результатами матеріальних і теплових розрахунків.

В абсорбері знаходиться три шари насадки: нижній шар – поліпропіленові кільця Палля розміром 50 мм, два наступних – керамічні сідла типу Інталокс розміром 50 мм. Розрахунок по зонам (шарам) ведеться, починаючи з верхньої зони, в яку подається регенерований розчин МЕА.

Об‘ємний коефіцієнт масопередачі при ступені карбонізації x менше 0,3 прийнято рівним 0,0051 м^3/(м^3·год·Па), при 0,3<x<0,5 – 0,00153м^3/(м^3·год·Па), при x>0,5 – 0,001175 м^3/(м^3·год·Па) [19].

Рівноважний тиск CO_2 над розчином МЕА визначається за рівняннями, що апроксимують довідкові дані [8], при цьому для більш точних розрахунків вид рівняння визначається інтервалом ступеня карбонізації.

В розрахунках параметрів абсорберу не враховується розчинення всіх газів окрім двооксиду карбону.

Верхня зона

Ступінь карбонізації у нижньому перерізі приймаємо $x_н$ = 0,104.

Ступінь карбонізації у верхньому перерізі за вихідними даними $x_в$ = 0,1.

Рівноважний тиск CO_2 над розчином МЕА у верхньому перерізі зони P_0, кПа:

$$P_0 = e^{34.68+2.682925\cdot LN(x_в)-0.0422613\cdot C_{MEA}-(10672,8/T_{вх})} = 0,0017.$$

де концентрація розчину C_{MEA} виражено у %мас.

Об'єм поглинутого CO_2 за годину в зоні F_{1v}, м^3:

$$F_{1v} = (x_н - x_в)\cdot C_{MEA}\cdot L_{(MEA)}\cdot 22,4 = 161.$$

Температура розчину у нижньому перерізі зони T_1, К:

$$T_1 = T_{вх} + \frac{F_{1v}\cdot 44\cdot 1918}{22.4\cdot 4\cdot (L'_{MEA} + F_{1v}\cdot 44/22.4)} = 313,25.$$

Витрата очищеного газу – верхній переріз зони, м^3/год: $V_к$ = 75031,70 (привласнити відповідній комірці таблиці матеріального балансу (стаття витрат).

Концентрація CO_2 у нижньому перерізі зони Y_1, %:

$$Y_1 = \left(\frac{V_k\cdot W_k(CO_2)}{100} + F_{1v}\right)\cdot 100/\left(V_k + F_{1v}\right) = 0,224.$$

Рівноважний тиск CO_2 над розчином MEA у нижньому перерізі зони P_1, кПа:

$$P_1 = e^{34.68+2.682925\cdot LN(x_н)-0,0422613\cdot C_{MEA}-(10672,8/T_1)} = 0,002.$$

Парціальний тиск CO_2 у верхньому перерізі зони $P'^{в}$, МПа:

$$P'^{в} = \frac{W_{k(CO_2)}}{100}\cdot P_{абс} = 0,00025.$$

Парціальний тиск CO_2 у нижньому перерізі зони, $P'^{н}$, МПа:

$$P'^{н} = \frac{Y_1}{100}\cdot P_{абс} = 0,00555.$$

Рушійна сила у верхньому перерізі зони $\Delta P^{в}$, Па :

$$\Delta P^{в} = P'^{в}\cdot 10^6 - P_0\cdot 10^3 = 248,26.$$

Рушійна сила у нижньому перерізі зони $\Delta P^{н}$, Па:

$$\Delta P^{н} = P'^{н}\cdot 10^6 - P_1\cdot 10^3 = 5596.$$

Середня рушійна сила ΔP, Па:

$$\Delta P = \frac{\Delta P^{н} - \Delta P^{в}}{\ln\left(\frac{\Delta P^{н}}{\Delta P^{в}}\right)} = 1716,7.$$

Висота насадки в зоні H_1, м:

$$H_1 = \frac{F_{1v}}{K_1 \cdot \Delta P \cdot 0.785 \cdot D^2} = 3,7,$$

де коефіцієнт масопередачі прийнято $К_1$ = 0,0051 м^3/(м^3·год·Па).

Середня зона

Ступінь карбонізації у нижньому перерізі $x_н$ = 0,25.

Ступінь карбонізації у верхньому перерізі $x_в$ = 0,104.

Об'єм поглинутого CO_2 за годину в зоні F_{1s}, м^3 :

$$F_{1s} = (x_н - x_в) \cdot C_{MEA} \cdot L_{MEA} \cdot 22,4 = 5882.$$

Концентрація CO_2 у верхньому перерізі зони,$Y_в$, %: дорівнює концентрації CO_2 у нижньому перерізі верхньої зони Yв = Y1 = 0,224 (виконати присвоєння).

Витрата газу у верхньому перерізі зони F_{2s}, м^3/год.:

$$F_{2s} = F_{1v} + V_k = 75330.$$

Концентрація CO_2 у нижньому перерізі зони $Y_н$, %:

$$Yн = \left(\frac{F_{2s} \cdot Y_в}{100} + F_{1s} \right) \cdot 100 / \left(F_{2s} + F_{1s} \right) = 7,45.$$

Температура розчину у нижньому перерізі зони $Т_2$, К:

$$T_2 = T_1 + \frac{F_{1s} \cdot 44 \cdot 1918}{22.4 \cdot 4 \cdot (L'_{MEA} + F_{1s} \cdot 44 / 22.4)} = 322,17.$$

Рівноважний тиск CO_2 над розчином МЕА у верхньому перерізі зони дорівнює рівноважному тиску CO_2 над розчином МЕА у нижньому перерізі верхньої зони, $Р_1$ кПа: $Р_1$ = 0,002.

Рівноважний тиск CO_2 над розчином МЕА у нижньому перерізі зони $Р_2$, кПа:

$$P_2 = e^{34.68 + 2.682925 \cdot LN(x_н) - 0,0422613 \cdot C_{MEA} - (10672,8/T_2)} = 0,053.$$

Парціальний тиск CO_2 у верхньому перерізі зони $Р'^{в}$, МПа:

$$P'^{в} = \frac{Yв}{100} \cdot P_{абс} = 0,0056.$$

Парціальний тиск CO_2 у нижньому перерізі зони $Р'^{н}$, МПа:

$$P'^{н} = \frac{Yн}{100} \cdot P_{абс} = 0,186.$$

Рушійна сила у верхньому перерізі зони $\Delta P^{в}$, Па:

$$\Delta P^{в} = P'^{в} \cdot 10^6 - P_1 \cdot 10^3 = 5596.$$

Рушійна сила у нижньому перерізі зони $\Delta P^{н}$, Па:

$$\Delta P^{н} = P'^{н} \cdot 10^6 - P_2 \cdot 10^3 = 186229.$$

Середня рушійна сила ΔP, Па:

$$\Delta P = \frac{\Delta P^{н} - \Delta P^{в}}{\ln\left(\frac{\Delta P^{н}}{\Delta P^{в}}\right)} = 51537.$$

Висота насадки в зоні H_2, м:

$$H_2 = \frac{F_{1s}}{K_1 \cdot \Delta P \cdot 0.785 \cdot D^2} = 4,4,$$

де коефіцієнт масопередачі прийнято K_1 = 0,0051 м^3/(м^3·год·Па).

Нижня зона

Ступінь карбонізації у нижньому перерізі $x_н$ = 0,5.

Ступінь карбонізації у верхньому перерізі $x_в$ = 0,25.

Об'єм поглинутого CO_2 за годину в зоні F_{1n}, м^3:

$$F_{1n} = (x_н - x_в) \cdot C_{MEA} \cdot L_{(MEA)} \cdot 22,4 = 10073.$$

Витрати газу у верхньому перерізі зони F_{2n}, м^3/год.:

$$F_{2n} = F_{1s} + F_{1v} + V_k = 81212,6.$$

Концентрація CO_2 у верхньому перерізі зони дорівнює концентрації CO_2 у нижньому перерізі середньої зони, %: $Y_в$ = 7,45 (виконати відповідне присвоєння).

Концентрація CO_2 у нижньому перерізі зони $Y_н$, %: $Y_н$ = 17,54 (вихідні дані)

Температура розчину у верхньому перерізі зони дорівнює температурі розчину у нижньому перерізі середньої зони $T_3 = T_2$ та розрахувати її за рівнянням, К:

$$T_3 = T_{вих} - \frac{F_{1n} \cdot 44 \cdot 1918}{22.4 \cdot 4 \cdot (L'_{MEA} + F_{1n} \cdot 44 / 22.4)} = 322.$$

Обидва результати мають бути близькими за значенням – перевірити це. Рівноважний тиск CO_2 над розчином МЕА у верхньому перерізі зони P_1, кПа:

$$P_1 = e^{34.68 + 2.682925 \cdot LN(x_н) - 0,0422613 \cdot C_{MEA} - (10672,8/T_3)} = 0,054.$$

Рівноважний тиск CO_2 над розчином МЕА у нижньому перерізі зони P_2, кПа:

$$P_2 = e^{(34.63367+7.651067\cdot\ln(Xн)-2,65909\cdot10^{-2}\cdot Cвх(MEA)-(8902,809/T_{вих})} = 9,36.$$

Парціальний тиск CO_2 у верхньому перерізі зони $P'^{в}$, МПа:

$$P'^{в} = \frac{Yв}{100}\cdot P_{абс} = 0,186.$$

Парціальний тиск CO_2 у нижньому перерізі зони, $P'^{н}$, МПа:

$$P'^{н} = \frac{Yн}{100}\cdot P_{абс} = 0,4385.$$

Рушійна сила у верхньому перерізі зони $\Delta P^{в}$, Па:

$$\Delta P^{в} = P'^{в}\cdot 10^6 - P_1\cdot 10^3 = 186229.$$

Рушійна сила у нижньому перерізі зони $\Delta P^{н}$, Па:

$$\Delta P^{н} = P'^{н}\cdot 10^6 - P_2\cdot 10^3 = 432231.$$

Середня рушійна сила ΔP, Па:

$$\Delta P = \frac{\Delta P^{н} - \Delta P^{в}}{\ln\left(\frac{\Delta P^{н}}{\Delta P^{в}}\right)} = 292170.$$

Висота насадки в зоні:

$$H_3 = \frac{F_{1n}}{K_1\cdot\Delta P\cdot 0.785\cdot D^2} = 4,47.$$

де коефіцієнт масопередачі прийнято $К_1$ = 0,00153 м^3/(м^3·год·Па).

Загальна висота насадки Н, м:

$$H = H_1+H_2+H_3 = 12,6.$$

Промисловий абсорбер Черкаського ВАТ «Азот» має загальну висоту насадки до 14 м, тож маємо 10% запасу.

Побудувати залежність (точкова діаграма) робочого і рівноважного тиску CO_2 від ступеня карбонізації для трьох зон.

Розрахунок товщини стінки абсорберу

Товщина стінки абсорберу, мм:

$$S = \frac{P_{абс}\cdot D\cdot 1000}{2\cdot[\sigma]\cdot\varphi - P_{абс}} + c;$$

де с – прибавка на корозію, мм, с=5; [σ] – допустима напруга, МПа, для сталі 16ГС [σ] = 107 МПа; φ – коефіцієнт міцності шва, φ=0,82.

$$S = \frac{2.5 \cdot 2,452 \cdot 1000}{2 \cdot 107 \cdot 0.82 - 2.5} + 5 = 41 \quad мм.$$

5.3. Розрахунок очищення газу від оксиду карбону (IV) розчином поташу

Мета роботи: розрахунок в середовищі Excel матеріальних потоків, теплового балансу і апаратурного оформлення хемосорбційного процесу.

5.3.1. Матеріальний розрахунок

Вихідні дані

Продуктивність за аміаком, т/добу: $R_0 = 1360$.

Склад неочищеного конвертованого газу, % об. наведений в таблиці 5.4.
Таблиця 5.4 - Склад сухого неочищеного конвертованого газу

$C_0(CO_2)$	17,36	$C_0(CO)$	0,5	$C_0(H_2)$	61,64
$C_0(CH_4)$	0,3	$C_0(N_2)$	19,95	$C_0(Ar)$	0,25

Припускається незмінний вміст за об’ємом і масою водяної пари, тобто відсутність процесів конденсації або випарювання.

Вміст CO_2 в очищеному конвертованому газі, % об., після:

- грубого очищення: $C(CO_2) = 1,7$;
- тонкого очищення: $C'(CO_2) = 0,1$.

Тиск процесу: P = 27,9 атм.

Масова частка K_2CO_3 в розчині, %: $w(K_2CO_3) = 25$.

Ступінь карбонізації розчину K_2CO_3, кмоль/кмоль:

- тонке очищення: вхід: $X_{1'} = 0,288$; вихід: $X_{2'} = 0,472$;
- грубе очищення: вхід: $X_1 = 0,472$; вихід: $X_2 = 0,908$.

Температура розчину, К, на вході:

- тонкого очищення: $T'_0 = 343$;
- грубого очищення: $T''_0 = 378$.

Густина розчину, кг/м^3: ρ(K_2CO_3) = 1225.

Розчинність малорозчинних компонентів газової суміші за нормальних умов, м^{3}газу/м^{3}розчину, наведена в таблиці 2.

Таблиця 5.5 - Розчинність і-того компоненту за нормальних умов

R(CO)	0,0165	R(H_2)	0,0153	R(CH_4)	0,02369
R(N_2)	0,011	R(Ar)	0,0252		

Алгоритм розрахунку

Попередні розрахунки [9]

Молярну концентрацію K_2CO_3 в водному розчині, кмоль/м^3, розрахувати наступним чином:

$$C(K_2CO_3) = \frac{\rho(K_2CO_3) \cdot \omega(K_2CO_3)}{100 \cdot M(K_2CO_3)},$$

де $M(K_2CO_3)$ – молярна маса K_2CO_3, кг/кмоль. (М = 138)

$C(K_2CO_3) = 2{,}2192$.

Густини газів за нормальних умов, кг/м^3:

$$\rho_i = \frac{M_i}{V_m},$$

де M_i – молярна маса газу, кг/кмоль;

V_m – молярний об’єм газу, м^3/кмоль.

Таблиця 5.6 – Результати розрахунку густини газів за нормальних умов

ρ(CO_2)		ρ(CO)		ρ(H_2)	
ρ(CH_4)		ρ(N_2)		ρ(Ar)	

Витрата азоту, необхідного для забезпечення заданої продуктивності за аміаком, м^3/добу:

$$R = \frac{R_0 \cdot 1000 \cdot M(N_2) \cdot K}{2 \cdot M(NH_3) \cdot \rho(N_2)},$$

де K – коефіцієнт, що враховує технологічні втрати газу, K=1,1.

$R = 985600$.

Витрата вихідного газу, м^3/год:

$$V_0 = \frac{R \cdot 100}{C_0(N_2) \cdot 24};$$

$$V_0 = 205847{,}9532.$$

Розрахунок грубого очищення

На грубе очищення подається гарячий грубо регенерований розчин в суміші з розчином після тонкого очищення. В першому наближення (часний випадок) приймаємо, що обидва потоки мають *однаковий ступінь карбонізації* і витрата загального потоку дорівнює:

$$G_0(\text{розчину}) = G_0 + G'_0 + G'_{\text{погл.газів}},$$

де $G'_{\text{погл.газів}}$ – кількість поглинутих газів на стадії *тонкого* очищення.

Витрати компонентів газової суміші V_{0i}, м^3/год та їх масові витрати G_{0i}, кг/год, на грубе очищення знаходять за формулами,:

$$V_{0i} = \frac{V_0 \cdot C_{0i}}{100},$$

$$G_{0_i} = V_{0i} \cdot \rho_i.$$

Масова витрата вихідного газу, кг/год, становитиме:

$$G_{0g} = \sum G_{0_i};$$

$$G_{0g} = 135503{,}0911.$$

Масові частки газів, % мас., до очищення знаходять за формулою:

$$\omega_{0i} = \frac{G_{0i} \cdot 100}{G_{0g}}.$$

Таблиця 5.7 – Об'ємні та масові витрати газів на очищення

Компонент	V_{0i}	C_{0i}	G_{0i}	w_{0i}
CO_2				
CO				
H_2				
CH_4				
N_2				
Ar				
Всього	V_0		G_{0g}	

Витрату очищеного газу зі стадії грубого очищення, м^3/год, попередньо знайти за формулою, що не враховує поглинання малорозчинних компонентів газової суміші:

$$V = \frac{V_0 \cdot (100 - C_0(CO_2))}{100 - C(CO_2)};$$

Об‘ємна витрата груборегенерованого розчину K_2CO_3 становить, м^3/год:

$$V_0(гр регрозчину) = \frac{V_0 - V}{22,4 \cdot C(K_2CO_3) \cdot (X_2 - X_1)};$$

$V_0(гр регрозчину) = 1527,9841$.

Масова витрата груборегенерованого розчину K_2CO_3, кг/год:

$$G_0(гр регрозчину) = V_0(розчину) \cdot \rho(K_2CO_3);$$

$G_0(гр регрозчину) = 1871780,514$.

Молярна витрата розчину груборегенерованого K_2CO_3, кмоль/год

$$N_0(розчину) = \frac{G_0(гр регрозчину) \cdot \omega(K_2CO_3)}{M(K_2CO_3) \cdot 100};$$

$N_0(гр регрозчину) = 3390,9067$.

Враховуючи те, що на грубе очищення подається «напівбідний» (грубо регенерований) розчин K_2CO_3, що містить вже деяку кількість CO_2 та інших газів, знайти витрати речовин з розчином K_2CO_3 до абсорбції, кг/год:

$$G_0^p(K_2CO_3) = \frac{G_0(гр регрозчину) \cdot \omega(K_2CO_3)}{100};$$

$G_0^p(K_2CO_3) = 467945,1284$;

$$G_0^p(CO_2) = X_1 \cdot N_0(гр регрозчину) \cdot M(CO_2);$$

$G_0^p(CO_2) = 70422,3509$;

$$G_0^p(H_2O) = G_0(гр регрозчину) - G_0^p(K_2CO_3) - G_0^p(CO_2);$$

$G_0^p(H_2O) = 1333413,034$.

Об’ємна витрата води, м^3/год:

$$V_0^p(H_2O) = \frac{G_0^p(H_2O)}{\rho(H_2O)};$$

$V_0^p(H_2O) = 1333{,}4130$.

Масові концентрації компонентів в розчині K_2CO_3 до абсорбції, % мас, знайти за формулою:

$$\omega_{0_i}^p = \frac{G_{0_i}^p \cdot 100}{G_0(гргрегрозчину)}.$$

$\omega_0^p(K_2CO_3) = 25$; $\omega_0^p(CO_2) = 3{,}76$; $\omega_0^p(H_2O) = 71{,}24$.

Витрати CO_2 після очищення, м^3/год:

$$V(CO_2) = \frac{V \cdot C(CO_2)}{100};$$

$V(CO_2) = 2936{,}4270$.

Розрахувати масову витрату CO_2 після очищення. кг/год:

$G(CO_2) = 5767{,}9817$.

Кількість поглиненого CO_2, м^3/год:

$$V^{погл}(CO_2) = V_0(CO_2) - V(CO_2);$$

$V^{погл}(CO_2) = 32798{,}7776$.

Результати розрахунків представити в таблиці 5.

Кількість інших поглинених газів шукати за рівнянням:

$$V_i^{погл} = R_i \cdot V_0^p(H_2O) \cdot \frac{273}{T''_0} \cdot P \cdot \frac{C_{0_i}}{100},$$

де R_i – розчинність у розчині і-того компоненту за нормальних умов, м^3 газу/ м^3 розчину; P – загальний тиск, атм.

Масові витрати поглинених газів, кг/год, становлять:

$$G_i^{погл} = V_i^{погл} \cdot \rho_i.$$

Витрати газів після очищення, м^3/год, знайти як різницю між витратою газу на очищення та кількістю поглиненого газу:

$$V_i = V_{0i} - V_i^{погл};$$

Масові витрати газів після очищення, кг/год, становлять:

$$G_i = V_i \cdot \rho_i.$$

Загальну витрату конвертованого газу після грубого очищення знайти, як суму витрат компонентів:

$$V = \sum V_i = 172731{,}0018;$$

$$G = \sum G_i = 70973{,}4359.$$

Кількість поглинених газів, кг/год:

$$G^{погл} = \sum G_i^{погл} = 64529{,}6552.$$

Частки компонентів (масові та об'ємні %) в очищеному газі:

$$\omega_i = \frac{G_i \cdot 100}{G}; \qquad C_i = \frac{V_i \cdot 100}{V};$$

Таблиця 5.8 – Кількість поглинених газів та витрати газів після стадії грубого очищення

	$V^{погл}i$, м^3/год	$G^{погл}i$, кг/год	V_i, м^3/год	C_i, %об.	G_i, кг/год	w_i, %мас.
1	2	3	4	5	6	7
CO_2						
CO						
H_2						
CH_4						
N_2						
Ar						
Всього	$V^{погл}$	$G^{погл}$				

Далі порівняти останнє значення V з попередньо знайденим. Якщо їх різниця лежить в межах дозволеної похибки 0,1%, перейти до наступних розрахунків, в протилежному випадку розрахунки повторити, підставляючи в розрахунки останнє значення V (в середовищі Excel це легко робиться ітераційним методом).

Організація ітерації: меню «сервис», «параметры», «вычисления», відмітка у полі «итерация», «ОК». Далі: а) виділити комірку, у якій введено перше наближення V знайдене за рівнянням (8) ;б) за допомогою клавіатури ввести =; в) виділити комірку, у якій розраховано останнє значення V; д) натиснути „Enter"; г) перерахунок проведено і нове значення V є дійсним.

Витрату розчину K_2CO_3 на виході з абсорбера, кг/год, знайти як суму початкової витрати розчину та кількості поглинених газів:

$$G_0(розчину) = G_0(гргегрозчину) + G^{погл};\quad G_0(розчину) = 1936310{,}169.$$

Масові частки води та поташу в розчині K_2CO_3 після абсорбції, % мас, знайти за формулою:

$$\omega^p{}_i = \frac{G^p_{0_i} \cdot 100}{G_0(розчину)};$$

$$\omega^p(K_2CO_3) = 24{,}17;\ \omega^p(H_2O) = 68{,}86.$$

Масові частки поглинених газів, % мас., знайти наступним чином:

$$\omega^p{}_{CO2} = \frac{(G^p_{0_{CO2}} + G^{погл}_{CO2}) \cdot 100}{G_0(розчину)};\qquad \omega^p{}_i = \frac{G^{погл}_i \cdot 100}{G_0(розчину)}$$

$$\omega^p(CO_2) = 6{,}94;\ \omega^p(CO) = 0{,}00014;\ \omega^p(H_2) = ;\ \omega^p(CH_4) = ;\ \omega^p(N_2) = ;\ \omega^p(Ar) = .$$

Результати розрахунків представлені у вигляді таблиць 5.9 і 5.11 матеріального балансу за газом та за розчином K_2CO_3.

Таблиця 5.9 – Матеріальний баланс газу на стадії грубого очищення

Прихід газу				
компонент	кг/год	% мас.	$м^3$/год	% об.
1	2	3	4	5
CO_2	$G_0(CO_2)$	$\omega_0(CO_2)$	$V_0(CO_2)$	$C_0(CO_2)$
CO	$G_0(CO)$	$\omega_0(CO)$	$V_0(CO)$	$C_0(CO)$
H_2	$G_0(H_2)$	$\omega_0(H_2)$	$V_0(H_2)$	$C_0(H_2)$
CH_4	$G_0(CH_4)$	$\omega_0(CH_4)$	$V_0(CH_4)$	$C_0(CH_4)$
N_2	$G_0(N_2)$	$\omega_0(N_2)$	$V_0(N_2)$	$C_0(N_2)$
Ar	$G_0(Ar)$	$\omega_0(Ar)$	$V_0(Ar)$	$C_0(Ar)$
Всього	G_0	100	V_0	100
Витрата газу				
компонент	кг/год	% мас.	$м^3$/год	% об.
CO_2	$G(CO_2)$	$\omega(CO_2)$	$V(CO_2)$	$C(CO_2)$
CO	G(CO)	ω(CO)	V(CO)	C(CO)

Продовження таблиці 5.9

1	2	3	4	5
H_2	$G(H_2)$	$\omega(H_2)$	$V(H_2)$	$C(H_2)$
CH_4	$G(CH_4)$	$\omega(CH_4)$	$V(CH_4)$	$C(CH_4)$
N_2	$G(N_2)$	$\omega(N_2)$	$V(N_2)$	$C(N_2)$
Ar	G(Ar)	ω(Ar)	V(Ar)	C(Ar)
Всього	G	100	V	100

Таблиця 5.10 – Контрольний розрахунок матеріального балансу газу на стадії грубого очищення

Прихід газу				
компонент	кг/год	% мас.	$м^3$/год	% об.
1	2	3	4	5
CO_2	70194,1	51,80	35735,2	17,36
CO	1286,5	0,94	1029,24	0,5
H_2	11328,9	8,36	126884,7	61,64
CH_4	441,10	0,32	617,54	0,3
N_2	51333,3	37,8	41066,67	19,95
Ar	918,96	0,67	514,61	0,25
Всього	135503	100	205848	100
Витрата газу				
компонент	кг/год	% мас.	$м^3$/год	% об.
CO_2	5767,9	8,12	2936,42	1,7
CO	1283,7	1,80	1027,02	0,59
H_2	11306,36	15,93	126631,3	73,31
CH_4	439,73	0,61	615,63	0,35
N_2	51259,63	72,22	41007,7	23,74
Ar	915,94	1,29	512,92	0,29
Всього	70973,44	100	172731	100

Таблиця 5.11 – Матеріальний баланс розчину K_2CO_3 на стадії грубого очищення

	Прихід K_2CO_3		Витрата K_2CO_3	
компонент	кг/год	% мас.	кг/год	% мас.
1	2	3	4	5
K_2CO_3	$G_0^p(K_2CO_3)$	$\omega_0^p(K_2CO_3)$	$G_0^p(K_2CO_3)$	$\omega^p(K_2CO_3)$
H_2O	$G_0^p(H_2O)$	$\omega_0^p(H_2O)$	$G_0^p(H_2O)$	$\omega^p(H_2O)$
CO_2	$G_0^p(CO_2)$	$\omega_0^p(CO_2)$	$G_0^p(CO_2)+G^{погл}(CO_2)$	$\omega^p(CO_2)$
CO	$G^{погл}(CO)$	$\omega_0^p(CO)$	$G^{погл}(CO)$	$\omega^p(CO)$
H_2	$G^{погл}(H_2)$	$\omega_0^p(H_2)$	$G^{погл}(H_2)$	$\omega^p(H_2)$
CH_4	$G^{погл}(CH_4)$	$\omega_0^p(CH_4)$	$G^{погл}(CH_4)$	$\omega^p(CH_4)$
N_2	$G^{погл}(N_2)$	$\omega_0^p(N_2)$	$G^{погл}(N_2)$	$\omega^p(N_2)$
Ar	$G^{погл}(Ar)$	$\omega_0^p(Ar)$	$G^{погл}(Ar)$	$\omega^p(Ar)$
Всього	G_0(гррегрозчину)	100	G_0(розчину)	100

Таблиця 5.12 - Контрольний розрахунок матеріального балансу розчину K_2CO_3 на стадії грубого очищення

	Прихід K_2CO_3		Витрата K_2CO_3	
компонент	кг/год	% мас.	кг/год	% мас.
1	2	3	4	5
K_2CO_3	467945,13	25,00	467945,13	24,92
H_2O	1333413,03	71,24	1333413,03	71,01
CO_2	70422,35	3,76	76190,33	4,06
CO	2,77	0,0001	2,22	0,0001
H_2	22,62	0,001	253,39	0,01
CH_4	1,36	0,0001	1,91	0,0001
N_2	73,70	0,004	58,96	0,003
Ar	3,02	0,0002	1,69	0,0001
Всього	1871884	100	1877866,7	100

Примітка. Вище розраховано витрати грубо регенерованого розчину, що складається з власно грубо регенерованого розчину і потоку розчину після тонкого очищення, що має ту ж саму ступінь карбонізації. Таким чином витрата грубо регенерованого розчину з відділення регенерації на грубе очищення складає:

$$G_0 = G_0(\text{грр егрозчину}) - G'(\text{розчину}),$$

де G'(розчину) – витрата розчину зі стадії тонкого очищення - розраховується далі в підрозділі 1.2.

Зрозуміло, що концентраційні параметри цього розчину відповідають розрахованим в таблиці 7, стаття прихід.

Це зауваження необхідно врахувати при розрахунку потоків процесу регенерації.

Враховуючи дані таблиці 5.12, скласти наступну таблицю.

Таблиця 5.13 – Матеріальний баланс витрати регенерованого розчину K_2CO_3 на стадії грубого очищення

	Прихід K_2CO_3	
компонент	кг/год	% мас.
1	2	3
K_2CO_3	$G_0^p(K_2CO_3) - G'^p_0(K_2CO_3)$	$\omega_0^p(K_2CO_3)$
H_2O	$G_0^p(H_2O)$	$\omega_0^p(H_2O)$
CO_2	$G_0^p(CO_2)$	$\omega_0^p(CO_2)$
CO	$G^{погл}(CO)$	$\omega_0^p(CO)$
H_2	$G^{погл}(H_2)$	$\omega_0^p(H_2)$
CH_4	$G^{погл}(CH_4)$	$\omega_0^p(CH_4)$
N_2	$G^{погл}(N_2)$	$\omega_0^p(N_2)$
Ar	$G^{погл}(Ar)$	$\omega_0^p(Ar)$
Всього	G_0	100

Розрахунок тонкого очищення

Розрахунок тонкого очищення конвертованого газу аналогічний попередньому розрахунку.

Витрати газів на тонке очищення дорівнюють витратам газу після грубого очищення.

Витрату очищеного газу, м^3/год, попередньо знайти наступним чином:

$$V' = \frac{V \cdot (100 - C(CO_2))}{100 - C'(CO_2)}$$

Витрата тонко регенерованого розчину K_2CO_3 становить:

$$V_0' = \frac{V - V'}{22,4 \cdot C(K_2CO_3) \cdot (X_2' - X_1')}$$

$V'_0 = 302,4558$ м^3/год;

$$G_0' = V_0' \cdot \rho(K_2CO_3).$$

$G'_0 = 370508,3693$ кг/год;

$$N_0' = \frac{G_0' \cdot \omega(K_2CO_3)}{M(K_2CO_3) \cdot 100}$$

$N'_0 = 671,2108$ кмоль/год.

Витрати речовин з розчином K_2CO_3 до абсорбції, кг/год, знайти за формулами:

$$G_0'^{p}(K_2CO_3) = \frac{G_0' \cdot \omega(K_2CO_3)}{100};$$

$G'^{p}_0(K_2CO_3) = 92627,0323$ кг/год.

$$G_0'^{p}(CO_2) = X_1' \cdot N_0' \cdot M(CO_2);$$

$G'^{p}_0(CO_2) = 8505,5834$ кг/год.

$$G_0'^{p}(H_2O) = G_0' - G_0'^{\partial}(K_2CO_3) - G_0'^{\partial}(CO_2);$$

$G'^{p}_0(H_2O) = 269375,6935$ кг/год;

$V'^{p}_0(H_2O) = 269,3757$ м^3/год.

Масові частки компонентів в розчині K_2CO_3 до абсорбції, % мас. :

$$\omega'^{p}_0(K_2CO_3) = \frac{G'^{p}_0(K_2CO_3) \cdot 100}{G'_0} = 25; \quad \omega'^{p}_0(CO_2) = \frac{G'^{p}_0(CO_2) \cdot 100}{G'_0} = 2,3;$$

$$\omega'^{p}_0(H_2O) = \frac{G'^{p}_0(H_2O) \cdot 100}{G'_0} = 72,7.$$

Витрати CO_2 після очищення складають за рівняннями:

$$V'(CO_2) = \frac{V' \cdot C'(CO_2)}{100}$$

$V'(CO_2) = 169{,}964$ м^3/год;

Розрахувати масову витрату CO_2 після очищення. кг/год:

$G'(CO_2) = 333{,}8589$ кг/год.

Кількість поглиненого CO_2, м^3/год:

$$V'^{погл}(CO_2) = V(CO_2) - V'(CO_2);$$

$V'^{погл}(CO_2) = 2766{,}4625$ м^3/год;

$G'^{погл}(CO_2) = 5434{,}1227$ кг/год.

Результати розрахунків представити у вигляді таблиці 8.

Кількість поглинених газів (об'ємні та масові витрати) знайти за рівнянням аналогічним (19), *але за температури T'_0*:

$$V_i^{погл} = R_i \cdot V_0'^{p}(H_2O) \cdot \frac{273}{T_0'} \cdot P \cdot \frac{C_i}{100}$$

$V'^{погл}(CO) =$; $V'^{погл}(H_2) =$; $V'^{погл}(CH_4) =$; $V'^{погл}(N_2) =$; $V'^{погл}(Ar) =$;

$G'^{погл}(CO) =$; $G'^{погл}(H_2) =$; $G'^{погл}(CH_4) =$; $G'^{погл}(N_2) =$; $G'^{погл}(Ar) =$.

Кількість поглинених газів, кг/год, розрахувати як суму витрат:

$G'^{погл} = 5461{,}5338$.

Витрати газів після очищення, м^3/год, знайти як різницю між витратою газу на очищення та кількістю поглиненого газу:

$$V_i' = V_i - V_i'^{погл};$$

$V'(CO) =$ м^3/год; $V'(H_2) =$; $V'(CH_4) =$; $V'(N_2) =$; $V'(Ar) =$;

$G'(CO) =$ кг/год; $G'(H_2) =$; $G'(CH_4) =$; $G'(N_2) =$; $G'(N_2) =$.

Загальна витрата конвертованого газу після тонкого очищення:

$V' = 169880{,}2829$ м^3/год;

$G' = 65511{,}9021$ кг/год.

Частки компонентів в очищеному газі, становитимуть:

$\omega'(CO_2) =$ % мас.; $\omega'(CO) =$; $\omega'(H_2) =$; $\omega'(CH_4) =$; $\omega'(N_2) =$; $\omega'(Ar) =$;

$C'(CO_2) =$ % об.; $C'(CO) =$; $C'(H_2) =$; $C'(CH_4) =$; $C'(N_2) =$; $C'(Ar) =$.

Таблиця 5.14 - Кількість поглинених газів та витрати газів після стадії тонкого очищення

	V'^{погл}, м^3/год	G'^{погл}, кг/год	V'$_i$, м^3/год	C'$_i$, %об.	G'$_i$, кг/год	w'_i, % мас.
1	2	3	4	5	6	7
CO_2						
CO						
H_2						
CH_4						
N_2						
Ar						
Всього						

Далі порівнюються знайдене значення V' з попередньо розрахованим. Допустимий розбаланс 0,1%, інакше організується розрахунок ітераційним методом.

Витрату розчину K_2CO_3 на виході з верхньої частини абсорберу, кг/год, знайти як суму початкової витрати розчину та кількості поглинених газів:

$$G'(розчину) = G'_0 + G'погл; \quad G'(розчину) = 375969{,}903.$$

Розрахувати масові частки компонентів в розчині K_2CO_3 після абсорбції, % мас.,:

$$\omega^p_i = \frac{G^p_{0_i} \cdot 100}{G(розчину)}$$

$\omega'^p(K_2CO_3) =$; $\omega'^p(H_2O) =$;

$$\omega'^p_{CO2} = \frac{(G^p_{0_{CO2}} + G^{погл}_{CO2}) \cdot 100}{G(розчину)};$$

$$\omega^p_i = \frac{G^{погл}_i \cdot 100}{G(розчину)};$$

$\omega'^p(CO) =$; $\omega'^p(H_2) =$; $\omega'^p(CH_4) =$; $\omega'^p(N_2) =$; $\omega'^p(Ar) =$.

Зведений матеріальний баланс очищення представити у таблиці 5.15.

Таблиця 5.15 – Матеріальний баланс газу на стадії тонкого очищення

Прихід газу				
компонент	кг/год	% мас.	$м^3$/год	% об.
1	2	3	4	5
CO_2	$G(CO_2)$	$\omega(CO_2)$	$V(CO_2)$	$C(CO_2)$
CO	G(CO)	ω(CO)	V(CO)	C(CO)
H_2	$G(H_2)$	$\omega(H_2)$	$V(H_2)$	$C(H_2)$
CH_4	$G(CH_4)$	$\omega(CH_4)$	$V(CH_4)$	$C(CH_4)$
N_2	$G(N_2)$	$\omega(N_2)$	$V(N_2)$	$C(N_2)$
Ar	G(Ar)	ω(Ar)	V(Ar)	C(Ar)
Всього	G	100	V	100
Витрата газу				
компонент	кг/год	% мас.	$м^3$/год	% об.
CO_2	$G'(CO_2)$	$\omega'(CO_2)$	$V'(CO_2)$	$C'(CO_2)$
CO	G'(CO)	ω'(CO)	V'(CO)	C'(CO)
H_2	$G'(H_2)$	$\omega'(H_2)$	$V'(H_2)$	$C'(H_2)$
CH_4	$G'(CH_4)$	$\omega'(CH_4)$	$V'(CH_4)$	$C'(CH_4)$
N_2	$G'(N_2)$	$\omega'(N_2)$	$V'(N_2)$	$C'(N_2)$
Ar	G'(Ar)	ω'(Ar)	V'(Ar)	C'(Ar)
Всього	G'	100	V'	100

Таблиця 5.16 – Контрольний розрахунок матеріального балансу за газовою фазою на стадії тонкого очищення

Прихід газу				
компонент	кг/год	% мас.	$м^3$/год	% об.
CO_2	5767,98	8,13	2936,43	1,70
1	2	3	4	5
CO	1283,78	1,81	1027,02	0,59
H_2	11306,36	15,93	126631,29	73,31
CH_4	439,74	0,62	615,63	0,36

Продовження таблиці 5.16

1	2	3	4	5
N_2	51259,63	72,22	41007,70	23,74
Ar	915,94	1,29	512,93	0,30
Всього	70973,44	100	172731	100
Витрата газу				
компонент	кг/год	% мас.	$м^3$/год	% об.
CO_2	333,69	0,51	169,88	0,10
CO	1283,02	1,96	1026,42	0,60
H_2	11300,19	17,25	126562,08	74,50
CH_4	439,37	0,67	615,11	0,36
N_2	51239,49	78,22	40991,59	24,13
Ar	915,12	1,40	512,47	0,30
Всього	65510,87	100	169877,5	100

Таблиця 5.17 – Матеріальний баланс розчину K_2CO_3 на стадії тонкого очищення

Прихід розчину K_2CO_3		
компонент	кг/год	% мас.
1	2	3
K_2CO_3	$G'^{р}_{0}(K_2CO_3)$	$\omega'^{р}_{0}(K_2CO_3)$
H_2O	$G'^{р}_{0}(H_2O)$	$\omega'^{р}_{0}(H_2O)$
CO_2	$G'^{р}_{0}(CO_2)$	$\omega'^{р}_{0}(CO_2)$
Всього	G'_0	100,00
Витрата K_2CO_3		
компонент	кг/год	% мас.
K_2CO_3	$G'^{р}_{0}(K_2CO_3)$	$\omega'^{р}(K_2CO_3)$
H_2O	$G'^{р}_{0}(H_2O)$	$\omega'^{р}(H_2O)$
CO_2	$G'^{р}_{0}(CO_2)+ G'^{погл}(CO_2)$	$\omega'^{р}(CO_2)$

Продовження таблиці 5.17

1	2	3
CO	$G'^{погл}(CO)$	$\omega'^{р}(CO)$
H_2	$G'^{погл}(H_2)$	$\omega'^{р}(H_2)$
CH_4	$G'^{погл}(CH_4)$	$\omega'^{р}(CH_4)$
N_2	$G'^{погл}(N_2)$	$\omega'^{р}(N_2)$
Ar	$G'^{погл}(Ar)$	$\omega'^{р}(Ar)$
Всього	G'(розчину)	100

Таблиця 5.18 – Зведений матеріальний баланс очищення газу

Прихід				
Компонент	кг/год	% мас.	$м^3$/год	% об.
1	2	3	4	5
Неочищ. конверт. газ, в т.ч.:	G_0		V_0	
CO_2	$G_0(CO_2)$		$V_0(CO_2)$	
CO	$G_0(CO)$		$V_0(CO)$	
H_2	$G_0(H_2)$		$V_0(H_2)$	
CH_4	$G_0(CH_4)$		$V_0(CH_4)$	
N_2	$G_0(N_2)$		$V_0(N_2)$	
Ar	$G_0(Ar)$		$V_0(Ar)$	
Бідний розчин K_2CO_3, в т.ч.:	G'_0(розчину)		-	-
K_2CO_3	$G'^{р}_0(K_2CO_3)$		-	-
H_2O	$G'^{р}_0(H_2O)$		-	-
CO_2	$G'^{р}_0(CO_2)$		-	-
Напівбідний розчин K_2CO_3, в т.ч.:	G_0(розчину)		-	-
K_2CO_3	$G^{р}_0(K_2CO_3)$		-	-
H_2O	$G^{р}_0(H_2O)$		-	-
CO_2	$G^{р}_0(CO_2)$		-	-

Продовження таблиці 5.18

1	2	3	4	5
Всього	∑потоків	∑	∑	∑
Витрата				
Компонент	кг/год	% мас.	$м^3$/год	% об.
Очищ. конверт. газ, в т.ч.:	G'		V'	
CO_2	G'(CO_2)		V'(CO_2)	
CO	G'(CO)		V'(CO)	
H_2	G'(H_2)		V'(H_2)	
CH_4	G'(CH_4)		V'(CH_4)	
N_2	G'(N_2)		V'(N_2)	
Ar	G'(Ar)		V'(Ar)	
Насичений розчин K_2CO_3, в т.ч.:	∑		-	-
K_2CO_3	$G_0^p(K_2CO_3)$+ $G'_0{}^p(K_2CO_3)$		-	-
H_2O	$G_0^p(H_2O)$+ $G'_0{}^p(H_2O)$		-	-
CO_2	$G_0^p(CO_2)$+ $G^{погл}(CO_2)$+ $G_0'^p(CO_2)$+ $G'^{погл}(CO_2)$		-	-
CO	$G'^{погл}(CO)$+ $G^{погл}(CO)$		-	-
H_2	$G'^{погл}(H_2)$+ $G^{погл}(H_2)$		-	-
CH_4	$G'^{погл}(CH_4)$+ $G^{погл}(CH_4)$		-	-
N_2	$G'^{погл}(N_2)$+ $G^{погл}(N_2)$		-	-
Ar	$G'^{погл}(Ar)$+ $G^{погл}(Ar)$		-	-
Всього	∑потоків	∑	∑	∑

Таблиця 5.19 – Контрольний розрахунок зведеного матеріального балансу очищення газу

Прихід				
Компонент	кг/год	% мас.	$м^3$/год	% об.
1	2	3	4	5
Неочищ. конверт. газ, в т.ч.:	135503,09	5,66	205847,95	100
CO_2	70194,15	51,80	35735,20	17,36
CO	1286,55	0,95	1029,24	0,5
H_2	11328,99	8,36	126884,68	61,64
CH_4	441,10	0,33	617,54	0,3
N_2	51333,33	37,88	41066,67	19,95
Ar	918,96	0,68	514,62	0,25
Бідний розчин K_2CO_3, в т.ч.:	382159,20	15,95	-	-
K_2CO_3	95539,80	25,00	-	-
H_2O	277846,35	72,70	-	-
CO_2	8773,05	2,30	-	-
Напівбідний розчин K_2CO_3, в т.ч.:	1877651,98	78,39	-	-
K_2CO_3	467945,13	24,92	-	-
H_2O	1333413,03	71,01	-	-
CO_2	70422,35	3,75	-	-
Всього	2395314,27	100	205847,95	100
Витрата				
Компонент	кг/год	% мас.	$м^3$/год	% об.
Очищ. конверт. газ, в т.ч.:	65510,87	2,81	169877,55	100,00
CO_2	333,69	0,51	169,88	0,10
CO	1283,02	1,96	1026,42	0,60

Продовження таблиці 5.19

1	2	3	4	5
H_2	11300,19	17,25	126562,08	74,50
CH_4	439,37	0,67	615,11	0,36
N_2	51239,49	78,22	40991,59	24,13
Ar	915,12	1,40	512,47	0,30
Насичений розчин K_2CO_3, в т.ч.:	2265470,85	97,19	-	-
K_2CO_3	563484,93	24,87	-	-
H_2O	1611259,39	71,12	-	-
CO_2	90397,67	3,99	-	-
CO	2,97	0,0001	-	-
H_2	259,57	0,01	-	-
CH_4	2,62	0,0001	-	-
N_2	60,21	0,0027	-	-
Ar	3,48	0,0002	-	-
Всього	2330981,7	100	339755,09	100

5.3.2. Тепловий баланс поташного очищення конвертованого газу

Вихідні дані

Температура розчину, що подається в абсорбер, К:

Тонко регенерованого, T_1 = 343 К; грубо регенерованого, T_2 = 378 К.

Тепловий ефект абсорбції, кДж/кг CO_2: $Q = 760$.

Середня теплоємність розчину, кДж/(кг · К): $Cp = 3{,}6$.

Алгоритм розрахунку

Розрахунок теплового балансу процесу поташного очищення газу від CO_2 зводиться до розрахунку температури розчину на виході з абсорберу. При цьому припускають в першому наближення, що кількість теплоти внесеної і винесеної з газом приблизно однакова, набагато менша за теплові потоки розчину і не впливають на розрахунок зміни температури розчину.

Спочатку розрахувати температуру розчину на виході з тонкого очищення, К:

$$T_{1вих} = T_1 + \frac{V^{погл}(CO_2) \cdot M(CO_2) \cdot Q}{22{,}4 \cdot G'(\text{розчину}) \cdot Cp},$$

$T_{1вих} = 348{,}99$.

Далі розрахувати температуру суміші розчинів на вході до стадії грубого очищення, К:

$$T_{сум} = N_1 \cdot T_{1вих} + N_2 \cdot T_2,$$

де N_i – частки розчинів у суміші.

$$N_1 = \frac{G'(розчину)}{G'(розчину) + G(розчину)},$$

$$N_2 = \frac{G(розчину)}{G'(розчину) + G(розчину)},$$

$T_{сум} = 373{,}28$.

Знайти температуру насиченого розчину на виході з абсорберу, К:

$$T_{2вих} = T_{сум} + \frac{V^{погл}(CO_2) \cdot M(CO_2) \cdot Q}{22{,}4 \cdot G(розчину) \cdot Cp}.$$

5.3.3. Конструктивні розрахунки насадкового абсорберу

В промисловості встановлюють 2 паралельно працюючих насадкових абсорбера, *тобто потоки рідини і газу за даними матеріального розрахунку діляться навпіл.*

Розрахунок діаметру абсорберу

Нижня зона

Вихідні дані

Витрата газу G, кг/год: $G = G_0/2$,

де G_0 – витрати вихідного газу, кг/год;

Витрата розчину L, кг/год: $L = G_0(розчину)/2$,

де $G_0(розчину)$ - витрата розчину K_2CO_3, що йде на стадію грубого очищення, кг/год;

Температура газу (на вході): $T_г = 353$ К;

Густина розчину $\rho_р$, кг/м^3: 1225;

Динамічна в'язкість розчину μ, сП: ^{7,33} (7,33 сП=7,33 мПа·с=0,00733 Па·с).

Склад газу на вході до нижньої зони абсорбера та густини компонентів газу наведені в таблиці 5.20.

Таблиця 5.20 – Склад газу та густини його компонентів за нормальних умов

Компонент	С, % об.	ρ, кг/м^3
CO_2	17,36	1,96
CO	0,50	1,25
H_2	61,64	0,09
CH_4	0,30	0,71
N_2	19,95	1,25
Ar	0,25	1,79

Алгоритм розрахунку

Густину газу за нормальних умовах, кг/м^3, обчислити за правилом адитивності:

$$\rho = \sum \frac{\rho_i \cdot C_i}{100},$$

де ρ_i – густина і-того компоненту газу, кг/м^3;

C_i – концентрація і-того компоненту газу на вході до стадії грубого очищення, % об.

$\rho = 0{,}658$.

Густину газу за робочих умов, кг/м^3, знайти наступним чином:

$$\rho_г = \rho \cdot \frac{T_0}{T_Г} \cdot \frac{P}{P_0},$$

де $T_Г, P$ – відповідно температура та тиск газу за робочих умов;

T_0, P_0 – відповідно температура та тиск газу за нормальних умов.

$\rho_г = 14{,}2$.

Швидкість газу в умовах захлинання знайти з виразу [3]:

$$\lg\left(\frac{w_0^2 \cdot a_0}{g \cdot \varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_г}{\rho_p} \cdot \mu_p^{0,16}\right) = b - c \cdot \left(\frac{L}{G}\right)^{0,25} \cdot \left(\frac{\rho_г}{\rho_p}\right)^{0,125}.$$

Виразимо швидкість газу наступним чином:

$$w_0 = \left(g \cdot \frac{\varepsilon^3}{a_0} \cdot \frac{\rho_p}{\rho_г} \cdot \mu_p^{-0,16} \cdot 10^X\right)^{0,5},$$

де g – прискорення вільного падіння, м/с^2;

ε – вільний об'єм сухої насадки, м^3/ м^3 (для сідел «Інталокс» розміром 50 мм $\varepsilon = 0,78$ м^3/ м^3);

a_0 – питома геометрична поверхня насадки, м^2/м^3 (для сідел «Інталокс» розміром 50 мм $a_0 = 130$ м^2/ м^3);

ρ_p – густина рідини, кг/м^3; $\rho_г$ – густина газу, кг/м^3;

μ_p – в'язкість рідини, сП; X – допоміжна величина:

$$X = b - c \cdot \left(\frac{L}{G}\right)^{0,25} \cdot \left(\frac{\rho_г}{\rho_p}\right)^{0,125},$$

де b, c – емпіричні коефіцієнти (для сідел «Інталокс» розміром 50 мм $b = -0,58$, $c = 1,04$);

$\frac{L}{G}$ – відношення витрати рідини до витрати газу;

$\frac{\rho_г}{\rho_p}$ – відношення густин рідини та газу.

$X = -1,728$.

Тоді швидкість газу, м/с, становитиме: $w_0 = 0,2$.

Робочу швидкість газу в колоні, м/с, знайти наступним чином:

$$w = w_0 \cdot 0,8;$$

$w_в = 0,16$.

Площу перетину нижньої частини абсорбера, м^2, знайти за формулою:

$$F_н = \frac{G}{\rho_г \cdot 3600 \cdot w}, \qquad F_н = 8,09.$$

Діаметр нижньої частини абсорбера, м:

$$D_н = \left(\frac{4 \cdot F_н}{\pi} \right)^{0,5},$$

$D_н = 3,2$.

Верхня зона

Вихідні дані

Витрата газу G, кг/год : G = G/2,

де G - витрата газу на стадію тонкого очищення, кг/год;

Витрата розчину L, кг/год : L = G'_0(розчину)/2,

де G'_0(розчину) - витрата розчину K_2CO_3, що йде на стадію тонкого очищення, кг/год;

Температура газу (на вході): $T_г$ = 373 К;

Густина розчину $\rho_р$, кг/м^3: 1225;

В'язкість розчину μ, сП: ^{7,33}.

Склад газу на вході до верхньої зони абсорбера наведено в таблиці 13

Таблиця 5.21– Склад газу на вході тонкого очищення

Компонент	С, % об.
CO_2	1,70
CO	0,59
H_2	73,31
CH_4	0,36
N_2	23,74
Ar	0,30

Алгоритм розрахунку

Алгоритм викладено вище на прикладі розрахунку нижньої зони.

Густина газу, кг/м^3, за нормальних умовах становить:

$\rho = 0,411$.

Густина газу, кг/м^3, за робочих умов:

$\rho_г = 8,4$.

Допоміжна величина для знаходження швидкості газу складає:

$X = -1{,}423$.

Швидкість газу в умовах заклинання, м/с, становить:

$w_0 = 0{,}379$.

Робоча швидкість газу в колоні, м/с:

$w_в = 0{,}3$.

Площа перетину верхньої частини абсорбера, м^2, становить:

$F_в = 3{,}87$.

Діаметр верхньої частини абсорбера, м, становить:

$D_в = 2{,}22$.

Розрахунок висоти насадки

Розрахунок загальної висоти насадки ведеться по зонам, починаючи з верхньої зони, в якій відбувається тонке очищення конвертованого газу від двооксиду вуглецю.

Верхня зона

Вихідні дані

Таблиця 5.22 – Вихідні дані для розрахунку висоти насадки у верхній зоні абсорбера

Параметр	Верхній переріз	Нижній переріз
Ступінь карбонізації розчину,	$X'_1 = 0{,}288$	$X'_2 = 0{,}472$
Температура розчину, К	$T_1 = 343$	$T_2 = T_{1вих}$
Концентрація CO_2, % об.	C’(CO_2)= y_1 = 0,1	C(CO_2) = y_2 = 1,7
Кількість поглиненого CO_2 в зоні за 1 год., м^3	$\Delta V = 1383$	
Робочий тиск, МПа	Рр = Р/10	
Діаметр, м	Dв	

де ΔV – витрата CO_2 , який абсорбується на стадії тонкого очищення (в матеріальному балансі позначено як V’^{погл}(CO_2)), **поділена на 2.**

Алгоритм розрахунку

Для розрахунку рівноважного тиску CO_2 над розчином використовуємо рівняння, котрі отримані після обробки експериментальних даних розчинності CO_2 в аміно-поташних розчинах [2] апроксимаційними залежностями.

Рівноважний тиск CO_2 над розчином поташу у верхньому перерізі зони, Па, становить:

- якщо $x_1 < 0{,}45$:

$$P_1^* = e^{12{,}826+0{,}2607 \cdot x_1 - 2979{,}36/T_1};$$

- якщо $x_1 < 0{,}65$:

$$P_1^* = e^{13{,}613+0{,}1097 \cdot x_1 - 2056{,}54/T_1};$$

- якщо $x_1 < 0{,}85$:

$$P_1^* = e^{13{,}315+0{,}1065 x_1 - 1909{,}94/T_1};$$

- якщо $x_1 > 0{,}85$:

$$P_1^* = e^{12{,}511+0{,}1069 x_1 - 1622{,}39/T_1}.$$

де x_1 – ступінь карбонізації розчину у верхньому перерізі зони, кмоль/кмоль;

T_1 – температура розчину у верхньому перерізі зони, К.

Рівноважний тиск CO_2 над розчином поташу у нижньому перерізі зони, Па, знайдемо аналогічно попередньому:

- якщо $x_2 < 0{,}45$:

$$P_2^* = e^{12{,}826+0{,}2607 \cdot x_2 - 2979{,}36/T_2};$$

- якщо $x_2 < 0{,}65$:

$$P_2^* = e^{13{,}613+0{,}1097 \cdot x_2 - 2056{,}54/T_2};$$

- якщо $x_2 < 0{,}85$:

$$P_2^* = e^{13{,}315+0{,}1065 x_2 - 1909{,}94/T_2};$$

- якщо $x_2 > 0{,}85$:

$$P_2^* = e^{12{,}511+0{,}1069 x_2 - 1622{,}39/T_2},$$

де x_2 – ступінь карбонізації розчину у нижньому перерізі зони, кмоль/кмоль;

T_2 – температура розчину у нижньому перерізі зони, К.

$P_2^* =$.

Парціальний тиск CO_2 у верхньому перерізі зони, Па, знайдемо як:

$$P_1 = P_p \cdot \frac{y_1}{100},$$

де P_p – робочий тиск, Па;

y_1 – концентрація CO_2 у верхньому перерізі зони, % об.

Парціальний тиск CO_2 у нижньому перерізі зони, Па, знаходимо аналогічно:

$$P_2 = P_p \cdot \frac{y_2}{100},$$

де y_2 – концентрація CO_2 у нижньому перерізі зони, % об.

Рушійна сила у верхньому перерізі зони, Па, дорівнюватиме:

$$\Delta P_1 = P_1 - P_1^*;$$

Рушійна сила у нижньому перерізі зони, Па, становитиме:

$$\Delta P_2 = P_2 - P_2^*;$$

Середня рушійна сила, Па, складає:

$$\Delta P = \frac{\Delta P_2 - \Delta P_1}{\ln \frac{\Delta P_2}{\Delta P_1}};$$

Висоту насадки в зоні, м, знаходимо за формулою:

$$H_в = \frac{\Delta V}{K \cdot \Delta P \cdot 0{,}785 \cdot D^2},$$

де ΔV – кількість поглиненого CO_2 в зоні за 1 годину, м^3; K – коефіцієнт масопередачі, м^3/(м^3 · год · Па), К=0,0017; ΔP – середня рушійна сила процесу, Па; $D_в$ – діаметр верхньої частини абсорбера, м.

$H_в = 13{,}9$.

Нижня зона

Вихідні дані

Вихідні дані для розрахунків наведено в таблиці 5.23, в якій ΔV – витрата CO_2 , який абсорбується на стадії грубого очищення (в матеріальному балансі позначено як $V^{погл}(CO_2)$), поділена на 2.

Таблиця 5.23 – Вихідні дані для розрахунку висоти насадки у нижній зоні абсорбера

Параметр	Верхній переріз	Нижній переріз
Ступінь карбонізації розчину	$X_1 = 0{,}472$	$X_2 = 0{,}908$
Температура розчину, К	$T_1 = T_0$	$T_2 = T_{2вих}$
Концентрація CO_2, % об.	$C(CO_2)= y_1 = 1{,}7$	$C_0(CO_2)=y_2 =17{,}36$
К-сть погл. CO_2 в зоні за 1 год., $м^3$	$\Delta V = 16399{,}68$	
Робочий тиск, МПа	Pp = P/10	
Діаметр, м	$D_н$	

Алгоритм розрахунку

Розрахунок проводимо аналогічно розрахунку у верхній зоні.

Рівноважний тиск CO_2 над розчином поташу у верхньому перерізі зони, Па, становить:

- . якщо $x_1 < 0{,}45$:

$$P_1^* = e^{12{,}826+0{,}2607 x_1 - 2979{,}36/T_1};$$

- якщо $x_1 < 0{,}65$:

$$P_1^* = e^{13{,}613+0{,}1097 x_1 - 2056{,}54/T_1};$$

- якщо $x_1 < 0{,}85$:

$$P_1^* = e^{13{,}315+0{,}1065 x_1 - 1909{,}94/T_1};$$

- якщо $x_1 > 0{,}85$:

$$P_1^* = e^{12{,}511+0{,}1069 x_1 - 1622{,}39/T_1}.$$

Рівноважний тиск CO_2 над розчином поташу у нижньому перерізі зони, Па, складає:

- якщо $x_2 < 0,45$:

$$P_2^* = e^{12,826+0,2607 \cdot x_2 - 2979,36/T_2};$$

- якщо $x_2 < 0,65$:

$$P_2^* = e^{13,613+0,1097 \cdot x_2 - 2056,54/T_2};$$

- якщо $x_2 < 0,85$:

$$P_2^* = e^{13,315+0,1065 x_2 - 1909,94/T_2};$$

- якщо $x_2 > 0,85$:

$$P_2^* = e^{12,511+0,1069 x_2 - 1622,39/T_2}.$$

Парціальний тиск CO_2 у верхньому перерізі зони, Па, дорівнює:

$$P_1 = P_p \cdot \frac{y_1}{100}.$$

Парціальний тиск CO_2 у нижньому перерізі зони, Па, складає:

$$P_2 = P_p \cdot \frac{y_2}{100}.$$

Рушійна сила у верхньому перерізі зони, Па,:

$$\Delta P_1 = P_1 - P_1^*.$$

Рушійна силау у нижньому перерізі зони, Па, :

$$\Delta P_2 = P_2 - P_2^*.$$

Середня рушійна сила ΔР, Па, становить:

$$\Delta P = \frac{\Delta P_2 - \Delta P_1}{\ln \frac{\Delta P_2}{\Delta P_1}}.$$

Висота насадки якщо К=0,00055 в зоні, м, складає:

$$H_н = \frac{\Delta V}{K \cdot \Delta P \cdot 0,785 \cdot D_н^{\,2}}.$$

$H_н = 20,4$

Дані розрахунків представити у вигляді таблиці 5.23.

Таблиця 5.23– Результати розрахунків основного обладнання

Параметр	Абсорбер	
	Верхня частина	Нижня частина
Діаметр, м	$D_в$	$D_н$
Висота насадки, м	$H_в$	$H_н$

5.4. Розрахунок водного очищення газу від CO_2

Мета розрахунку: визначення параметрів матеріального балансу і виконання конструктивного розрахунків на прикладі фізичної абсорбції газу.

В таблицях 5.24 – 5.26 надано вихідні і довідкові дані для розрахунків згідно запропонованого алгоритму.

Таблиця 5.24 – Вихідні дані

Параметри	Значення
1	2
Витрата газу, $м^3$/год. – RG	16000
Температура, ^{0}C - t	24
Тиск, МПа - P	2,8
Склад сухого газу %об.:	
H_2 – CH	51,5
N_2 – CN	24,7
CO_2 – CC1	20,6
CO - CCO	3,0
CH_4 – CM	0,2
Концентрація CO_2 в очищеному сухому газі, %об – CC2	1,8
Ступінь насичення води газами (H_2, N_2, CO_2, CO, CH_4), що розчиняються (ступінь досягнення рівноваги), частка – X	0,7
Щільність зрошування, $м^3$ H_2O/($м^2$·год) – PO (діапазон 100 – 300)	200

Таблиця 5.25 - Розчинність газів в залежності від температури при Р = 0.1МПа, $м^3/м^3$

t	H_2	N_2	CH_4	CO	CO_2
20	0,018	0,016	0,03	0,024	0,79
25	0,0175	0,0145	0,029	0,022	0,76
30	0,017	0,013	0,028	0,02	0,72
Позначення	SH	SN	SM	SC0	SC
Розрахунок за рівнянням					

Таблиця 5.26 – Питома поверхня насадки S, $м^2/м^3$

Кільця Рашига, розмір діаметр х висота, мм х мм:		S
100х100		60
80х80		80
50х50		110
Вибрати	Питома поверхня вибраної насадки	80

Алгоритм розрахунку

1. Побудувати графіки (*точкові* діаграми) залежності розчинності газів від температури, для чого використати дані таблиці 5.25. Отримати 2 графіки (для CO_2 окремо), додати лінію тренду і рівняння апроксимації. Ці рівняння записати в відповідні комірки табл.5.24 (строчка „розрахунок за рівнянням") і використати для розрахунку розчинності при будь-якій температурі в діапазоні $20 \div 30^0$C (в прикладі 24^0C).

В розрахунках тиск виразити в атм: P=P/0,1.

2. Розрахунок розчинення газів

Об'єм газів, нм^3, розчинених в 1 м^3 H_2O фактично (з урахуванням X) і з урахуванням залежностей, отриманих за допомогою графіку:

H_2 RH=CH· SH· P·X/100 = 51,55·(-0,0001·24 + 0,02) 28·0,7/100= 0,177;

N_2 RN = CN ·˙ SN ·˙ P·X / 100 = 0,0703 ;

CO_2 RC = CC1·SC ·P · X /100 ;

CO RCO = CCO·SCO·˙ P·X/100 ;

CH_4 RM = CM ·˙ SM ·˙ P ·˙ X / 100 .

3. . Витрата води на очистку, м^3/год – L

Концентрація вуглекислого газу після очистки, об. долі

$$\frac{RG \cdot CC1/100 - RC \cdot L}{RG - RR \cdot L} = \frac{CC2}{100}$$

де RR = RH + RN + RC + RCO + RM (нм^3); RR = .

Вирішити рівняння відносно L, L = (м^3/год).

4. Витрати газів після абсорбції, м^3/год

H_2 PA1 = RG · CH / 100 – RH · L = 8063 ;

N_2 PA2 = RG · CN /100 – RN ·L = 3880 ;

CO_2 PA3 = RG ·CC1/100 – RC·L ;

CO PA4 = RG ·CCO/100 – RCO·L ;

CH_4 PA5 = RG ·CM / 100 – RM ·L .

5. Загальна витрата газу після абсорбції, м^3/год

RGK = RG – L ·˙ RR .

6. Склад газу після абсорбції %об.

H_2 : Z1 = (RG ·CH /100 – RH·L) / RGK ·100 = 63,6;

N_2 : Z2 = (RG ·CN /100 – RN ·L) / RGK ·100 = 30,6;

CO_2 : Z3 = (RG ·CC1/100 – RC ·L) / RGK ·100 = 1,8;

CO : Z4 = (RG ·CCO/100 – RCO ·L) / RGK ·100 ;

CH_4 : Z5 = (RG ·CM /100 – RM ·L) / RGK ·100 .

7. Скласти таблицю матеріального балансу.

Таблиця 5.27 – Матеріальний баланс по газу

Прихід		
Компонент	$м^3$/год	%об.
H_2	RG·CH/100	CH
N_2	RG·CN/100	CN
CO_2	RG·CC1/100	CC1
CO	RG·CCO/100	CCO
CH_4	RG·CM/100	CM
Всього	RG	∑
Витрата		
Компонент	$м^3$/год	%об.
H_2	PA1	Z1
N_2	PA2	Z2
CO_2	PA3	Z3
CO	PA4	Z4
CH_4	PA5	Z5
Всього	RGK	∑

Контрольний розрахунок наведено в таблиці 5.28:

Таблиця 5.28 – Контрольний розрахунок

Прихід		
Компонент	$м^3$/год	%об.
1	2	3
H_2	8240	51,5
N_2	3952	24,7
CO_2	3296	20,6
CO	480	3
CH_4	32	0,2

Продовження таблиці 5.28

1	2	3
Всього	16000	100
Витрата		
Компонент	$м^3$/год	%об.
H_2	8063,3	63,6
N_2	3880,7	30,6
CO_2	229,75	1,8
CO	466,90	3,68
CH_4	30,86	0,24
Всього	12761.62	100

8. Розрахунок рушійної сили процесу з боку рідкої фази

У першому наближенні H_2O, що надходить в абсорбер, вільна від газів.

Розчинність CO_2 (рівноважна), $м^3/м^3$:

Знизу абсорбера RCRB = CC1·SC ·P / 100 = 4,38

Зверху абсорбера RCRA = CC2 ·SC ·P /100 = 0,38.

Рушійна сила знизу і зверху абсорбера, відповідно:

DCB = RCRB – RC; DCA = RCRA

Середня рушійна сила, $м^3/м^3$:

$$DC = \frac{DCB - DCA}{\ln(DCB / DCA)} = 0,7528.$$

Побудувати діаграму для робочої і рівноважної ліній абсорбції: залежність розчинності CO2 фактичної і рівноважної від її концентрації в газовій фазі (або парціального тиску).

9. Розрахунок швидкості абсорбції за CO_2, $м^3$/год

$$W = RG \cdot CC1/100 - RGK \cdot CC2/100 = 3071,2$$.

10. Розрахунок діаметру абсорбера і коефіцієнта KL

SABS = L/PO=5,02 $м^2$;

$$D = \sqrt{4 \cdot SABS / 3,14} = 2,53 \text{ м}$$

$KL = 0{,}065 \cdot PO^{0,5} = 0{,}92$ м/год.

11.. Розрахунок поверхні і об'єму насадки:

$$F = W / (KL \cdot DC) = 4438{,}331 \text{ м}^2$$

$$V = F / S = 55{,}48 \text{ м}^3$$

12.Розрахунок висоти насадки:

$$H = V / SABS = 11{,}05 \text{ м}.$$

13.Співвідношення висоти і діаметру абсорбера: $RAP = H / D = 4{,}37$.

Додати примітку: при значенні менше 2 змінити щільність зрошування (напрям зміни знайти самостійно). Застосувати умовне форматування.

Таблиця 5.29 – Контрольний розрахунок зведеного матеріального балансу

Прихід			Витрата		
1	2	3	4	5	6
Компонент	$м^3$/год	%об.	Компонент	$м^3$/год	%об.
H_2	8240	48,48	Газ після очищення	12671,62	74,56
N_2	3952	23,25	H_2	8063,3	63,63
CO_2	3296	19,39	N_2	3880,7	30,63
CO	480	2,82	CO_2	229,75	1,81
CH_4	32	0,18	CO	466,90	3,68
Вода	994,4	5,85	CH_4	30,86	0,24
			Адсорбований газ	3328,38	19,59
			H_2	176,65	5,31
			N_2	71,248	2,14
			CO_2	3066,24	92,12
			CO	13,09	0,39
			CH_4	1,138	0,03
			Вода	994,4	5,85
Всього	16994,4	100	Всього	16994,4	100

6 ТОНКЕ ОЧИЩЕННЯ ТЕХНОГОЛІЧНОГО ГАЗУ ВІД ОКСИДІВ КАРБОНУ

6.1. Теоретичні відомості

Після очищення газу розчинами моноетаноламіну або поташу конвертований газ містить в своєму складі 0,03÷0,05% (об.) оксиду карбону (IV), що вимагає проведення більш тонкого очищення газів. Крім того, при абсорбційному очищенні від CO_2 майже не видаляється оксид карбону (II), вміст якого в технологічних газах може складати 0,3-4% (об.). Кисневмісні сполуки (H_2O, CO_2, CO та O_2) у синтез-газі діють на каталізатори синтезу аміаку як отрута, знижуючи їх активність. Зокрема, CO утворює пентакарбоніл заліза $Fe(CO)_5$. Оксид карбону (IV) окислює залізо і може утворювати карбамат у реакції з аміаком. Склад технологічного газу після очищення від CO_2 наведено в таблиці 6.1[7]:

Таблиця 6.1 - Склад технологічного газу після очищення від CO_2

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

Допустимий вміст різних кисневмісних домішок в азотоводневій суміші, яка направляється на синтез аміаку, не повинен перевищувати 20ppm. Вимоги до складу синтез газу наведено в таблиці 6.2[3]:

Таблиця 6.2 – Склад синтез газу

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

Однак технологічний газ перед очищенням містить в своєму складі 15÷30% CO_2 і 0,3÷4% CO, кисень після парової конверсії оксиду карбону (II) повністю відсутній, а водяна пара конденсується при охолодженні.

Методи гідрування CO і CO_2 мають багато спільного, тому очищення газу від кисневмісних речовин майже завжди поєднують в одному апараті і застосовують одні й ті ж або подібні каталізатори. Найбільш часто зустрічаються виробництва, засновані на паровому риформінгу, для якого застосовується комбінація високо- і низькотемпературних каталізаторів конверсії CO з абсорбцією оксиду карбону (IV). Наступною стадією є метанування, де здійснюється доочищення газу від оксидів карбону. Метанування - простий

процес, який здійснюється на невеликій установці і на відносно недорогому каталізаторі.

Каталітичний спосіб очищення газу від кисневмісних сполук заснований на процесі їх гідрування з утворенням метану як інертної домішки і проходить за реакціями [3]:

$$CO_2 + 4\ H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2\ H_2O; \quad (6.1)$$

$$CO + 3\ H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O. \quad (6.2)$$

Обидві реакції оборотні, однак при протіканні в бік утворення кінцевих продуктів є екзотермічними, тому відповідно до термодинаміки протікають в певних інтервалах температур. В інтервалі температур до 673 К реакції можна вважати практично незворотними і протікають з повною переробкою оксидів карбону. При цьому теоретично можливе виділення теплоти після гідрування 1% (об.) ($CO + CO_2$) здатне підвищити температуру в зоні реакції на 70÷80 К.

Зміна рівноважного складу газу в процесі гідрування досягається також за рахунок збільшення тиску, оскільки реакції протікають зі зменшенням числа молей реагуючих і одержаних компонентів.

На кінетику протікання процесу найбільший вплив, крім температури і тиску, надають каталізатори. Найбільш ефективні нікель-алюмінієві каталізуючі системи [30÷50% (мас.) NiO], які, як і при паровій конверсії метану, повинні мати високу активну поверхнею, термостійкість і міцність. Активний стан каталізаторів гідрування досягається після активації в відновлювальному середовищі. Після відновлення каталізатор повинен працювати при температурі 523÷673 К, тиску до 29,6 МПа і об'ємній швидкості 6000 ÷ 20000 год$^{-1}$.

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

Оксид нікелю в нанесеному вигляді активують відновленням до металевого нікелю. Реакції відновлення не є сильно екзотермічними, і процес відновлення не приводить до великого підвищення температури в шарі каталізатора. Однак, як тільки утворюється металевий нікель, відразу починається процес метанування, і температура зростає. З цієї причини газ, який використовується для відновлення каталізатора, повинен містити якомога менше CO і CO_2 (в сумі не більше 1%). Доцільно здійснювати контроль вмісту оксидів карбону під час відновлення. Це дозволить зберегти каталізатор і конвертор від перегріву.

На першому етапі відновлення каталізатора можливе утворення карбонілу нікелю. Для запобігання цього процесу слід бути обережними. Для збільшення ступеня відновлення нікелю температуру в шарі каталізатора на останніх його

стадіях піднімають до 400 °С. Максимальна проектна температура в конверторі становить 450 °С, при підвищенні її до 500÷600 °С активність каталізатора зменшується через спікання, блокування активної поверхні відкладеннями вуглецю, а також через отруєння отрутами (сірка, миш'як, хлор). Каталізатор, який містить 0,1÷0,2% сірки, повністю втрачає активність. В умовах роботи агрегатів синтезу аміаку джерелами отрут служать абсорбенти (розчини K_2CO_3, МЕА і інші), і продукти їх розкладання. Потрапляючи на каталізатор метанування (через погану сепарацію газу на стадії десорбції CO_2, а також в аварійних ситуаціях), лужні розчини випаровуються, осад, що утворюється відкладається на поверхні каталізатора, отруюючи і знижуючи його активність. Отруєні каталізатори не здатні до регенерації при повторному їх відновленні. За відсутності перегрівів каталізатора і під час відсутності отрут, каталізатор метанування витримує нормальну експлуатацію протягом п'яти і більше років [4].

Дослідження механізму гідрування оксиду карбону (II) привели до висновку, що проміжні сполуки на поверхні каталізатора можуть грати роль фенольного комплексу формальдегіду. Кінетичний аналіз гідрування CO і CO_2 показав, що однозначно описати процес не можна, а швидкість реакції багато в чому залежить від складу реакційного середовища. В реальних умовах процес очищення (метанування) проходить в зовнішньо дифузійній області. На хід процесу також впливають дифузійні фактори, так як вся переробка оксиду карбону (IV) протікає на межі рівноважних перетворень.

Після каталітичного очищення синтез-газ відповідає всім технологічним вимогам і може бути використаний для синтезу аміаку [3].

6.2. Розрахунок тонкого очищення газу від CO та CO_2

6.2.1. Розрахунок матеріального балансу

Мета розрахунку: визначення витрати та складу очищеного газу.

Вихідні дані

Витрата вихідного газу V_0 = 74795 м^3/год.

Об’ємні концентрації після очистки, %: CO_2: $C_{CO2к}$ = 0,0005; CO: $C_{COк}$= 0,002.

Таблиця 6.3 – Склад вихідного газу, N_i, %

газ	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	Ar	H_2O
Концентрація N_i,%	0,01	0,61	74,52	0,33	23,93	0,31	0,29

Об’ємна швидкість газу в метанаторі, $V_{об}$ = 10000 год $^{-1}$.

Тиск Р = 34,5 атм.

Температура газу на вході Т0= 573 К.

Діаметр і висота гранули каталізатору: d = 5 мм, h = 5 мм

Коефіцієнт запасу каталізатору $К_з$ =10

Діаметр реактору Dr = 2,5 м. Порозність EPS = 0,5.

Розрахунок [8]

Густина газів, кг/м^3, за формулою. $\rho = \frac{M}{22.4}$:

ρ(CO_2)= 1,9643; ρ(CO)=1,25; ρ(H_2)=0,089; ρ(CH_4)=0,714; ρ(N_2)=1,25; ρ(Ar)=1,786; ρ (H_2O)=0,804.

1 Витрата газів на вході в реактор (метанатор) знаходять за формулою, м^3/год.:

$$V_0(CO_2) = \frac{N_{CO_2} \cdot V_0}{100} = \frac{0,01 \cdot 74795}{100} = 7,48.$$

Аналогічно для інших газів.

2 Об'ємні концентрації газів до очищення відомі (див. вихідні дані).

3 Витрата газів у метанатор, кг/год.:

$$m_0(CO_2) = V_0(CO_2) \cdot \rho(CO_2) = 7,48 \cdot 1,9643 = 14,693.$$

Аналогічно для інших газів:

4 Концентрація газів, %мас.:

$$d_0(CO_2) = \frac{m_0(CO_2)}{\sum m_г} \cdot 100 = \frac{14,693}{28699,463} \cdot 100 = 0,051196.$$

Аналогічно для інших газів:

5 Витрата газів, м^3/год., після очищення (в першому наближенні приймається незмінність об'єму газу в ході реакцій):

$$V_k(CO_2) = C_{CO2к} \cdot V_0/100 = 0.0005 \cdot 74795/100 = 0.374 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Зміна об'єму CO_2 складає

$$\Delta V(CO_2) = V_0(CO_2) - V_k(CO_2) = 7,48 - 0,374 = 7,106 \text{ м}^3/\text{год}.$$

$$V_k(CO) = C_{COk} \cdot V_0/100 = 1,4959 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Зміна об'єму CO складає

$$\Delta V(CO) = V_0(CO) - V_k(CO) = 454,7541 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Об‘єм H_2, що прореагував:

$$\Delta V(H_2) = 4\cdot \Delta V(CO_2) + 3\cdot \Delta V(CO) = 1392{,}686\ м^3/год.,$$

залишилось водню:

$$V_k(H_2)=V_0(H_2)- \Delta V(H_2) =54344{,}55\ м^3/год.$$

Згідно реакцій (10.1 і 10.2) об‘єми CH_4, що утворилися:

$$\Delta V(CH_4)= \Delta V(CO_2) + \Delta V(CO)=461{,}8601\ м^3/год.,$$

метану на виході:

$$V_k(CH_4)=V_0(CH_4)+ \Delta V(CH_4) =708{,}6831\ м^3/год.,$$

реакційної води:

$$\Delta V(H_2O)= \Delta V(CO)+2\cdot \Delta V(CO_2) =468{,}97\ м^3/год.,$$

води на виході:

$$V_k(H_2O)=V_0(H_2O)+ \Delta V(H_2O)=685{,}875\ м^3/год.$$

Сума:

$$\Sigma V_k= V_k(CO_2) + V_k(CO) + V_k(H_2)+ V_k(CH_4)+V_0(N_2)+V_0(Ar)+ V_k(H_2O)= 73870{,}84\ м^3/год.$$

6 Склад газів після метанатору, % об.:

$$C_k(CO_2) = C_{CO_2k} = \frac{V_k(CO_2)\cdot 100}{\sum V_k} = \frac{0{,}374\cdot 100}{73870{,}84} = 0{,}0005.$$

Аналогічно для інших газів:

7 Витрати газу після метанатору (кг/год):

$m_k(CO_2)=V_k(CO_2)\cdot \quad \rho(CO_2)=0{,}735; \quad m_k(CO)=1{,}87; \quad m_k(H_2)=4852{,}97; m_k(CH_4)=506{,}2; m_k(H_2O)=551{,}17.$

Сума:

$$\Sigma m_k= m_k(CO_2)+ m_k(CO)+ m_k(H_2)+ m_k(CH_4)+ m_k(H_2O)+ m_0(N_2)+ m_0(Ar)=28699{,}48.$$

8 Концентрація газів після метанатору у масових відсотках:

$$N_k(CO_2)=(m_k(CO_2)/ \Sigma m_k)\cdot 100=0{,}00256;$$

Аналогічно для інших газів:

Таблиця 6.4 – Матеріальний баланс

Прихід					Витрати				
Комп.	$м^3$/год	%об.	кг/год	%	Комп.	$м^3$/год	%об.	кг/год	%
CO_2		$N(CO_2)$			CO_2		C_{CO2k}		
CO		N(CO)			CO		C_{COk}		
H_2		$N(H_2)$			H_2				
CH_4		$N(CH_4)$			CH_4				
N_2		$N(N_2)$			N_2				
Ar		N(Ar)			Ar				
H_2O		$N(H_2O)$			H_2O				
Всього	Vo				Всього	ΣV_k			

Таблиця 6.5–Контрольний розрахунок матеріального балансу

Прихід					Витрати				
Комп.	$м^3$/год	%об.	кг/год	%	Комп.	$м^3$/год	%об.	кг/год	%
CO_2	7,48	0,01	14,69	0,05	CO2	0,37	0,0005	0,73	0,003
CO	456,25	0,61	570,31	1,99	CO	1,50	0,0020	1,87	0,007
H_2	55737,23	74,52	4976,54	17,34	H2	54344,55	73,57	4852,19	16,907
CH_4	246,82	0,33	176,30	0,61	CH4	708,68	0,96	506,20	1,764
N_2	17898,44	23,93	22373,05	77,96	N2	17898,44	24,23	22373,05	77,957
Ar	231,86	0,31	414,04	1,44	Ar	231,86	0,31	414,04	1,443
H_2O	216,91	0,29	174,30	0,61	H2O	685,87	0,93	551,15	1,920
Всього	74795	100	28699,24	100	Всього	73871,28	100	28699,24	100

Умова: якщо концентрація CO_2 і CO на виході відрізняється від заданої, необхідно повторити розрахунок з пункту 5, при цьому замість Vo підставити V4 (посилання на відповідну комірку) і розрахувати C4 і O4. Тобто провести ітераційний розрахунок: меню «сервис», «параметры», «вычисления», відмітка у полі «итерация», «ОК».

6.2.2. Тепловий розрахунок

Мета розрахунку: визначення температури на виході з метанатору, складання теплового балансу.

1 Середні теплоємності відповідних газів, кДж/(кмоль·К):

$$Cp(CO_2) = (8{,}76+0{,}00492\cdot(T0-273)-2{,}665\cdot10^{-6}\cdot(T0-273)^2)\cdot 4{,}1868 = 41{,}85188082$$

$$Cp(CO)=(6{,}787+0{,}00092\cdot(T0-273)-1{,}53\cdot10^{-7}\cdot(T0-273)^2)\cdot 4{,}1868 = 29{,}51371616$$

$$Cp(H_2)=(6{,}919+0{,}000109\cdot(T0-273)+9{,}3\cdot10^{-8}\cdot(T0-273)^2)\cdot 4{,}1868 = 29{,}14042108$$

$$Cp(CH_4)=(7{,}957+0{,}007809\cdot(T0-273)-1{,}1396\cdot10^{-6}\cdot(T0-273)^2)\cdot 4{,}1868 = 42{,}693369$$

$$Cp(N_2)=(7{,}08+0{,}000198\cdot(T0-273)+1{,}065\cdot10^{-7}\cdot(T0-273)^2)\cdot 4{,}1868 = 29{,}9313704$$

$Cp(Ar)$=20,82 .

$$Cp(H_2O) = Cp(CO_2) = 41{,}85188082.$$

2 Середня теплоємність газової суміші (за правилом адитивності) на вході в реактор:

$$\overline{Cp} = (Cp(CO_2)\cdot C_k(CO_2) + Cp(CO)\cdot C_k(CO) + Cp(H_2)\cdot C_k(H_2) + Cp(CH_4)\cdot C_k(CH_4) + $$
$$+Cp(N_2)\cdot C_k(N_2) + Cp(Ar)\cdot C_k(Ar) + Cp(H_2O)\cdot C_k(H_2O)/100 = 29{,}59.$$

3 Температура газу на виході (адіабатичний розігрів), К:

$$T_k = T0 + 218\cdot N(CO_2)/100/\overline{Cp}\cdot 1000 + 169\cdot N(CO)/100/\overline{Cp}\cdot 1000 = 608.67$$

Коефіцієнт 1000 переводить значення теплового ефекту із кДж/моль в кДж/кмоль.

Увага. Якщо температура на виході вища за 720 К, то на вході завищено вміст CO або (і) CO_2 або (і) температура . Зробити умовне форматування (колір комірки при T_k>720) і додати примітку про необхідність зміни вихідних даних. В реальних умовах газ в цьому випадку викидається через факельну установку до встановлення нормативних параметрів.

Рівняння теплового балансу:

$$Q1 + Q2 + Q3 = Q4 + Q5,$$

де Q1 і Q4 – фізична теплота потоків на вході і виході реактора,

$$Q1 = Vo/22{,}4\cdot(T0 - 273)\cdot\overline{Cp},$$

$$Q4 = \Sigma V_k/22{,}4\cdot(T_k - 273)\cdot\overline{Cp_k}$$

де $\overline{Cp_k}$ – теплоємність суміші при T_k;

Q2 і Q3 – теплота реакції (10.1) і (10.2):

$$Q2 = 218000 \cdot \Delta V(CO_2) /22,4 ,$$

$$Q3 = 169000 \cdot \Delta V(CO) /22,4;$$

Q5 – втрати теплоти, $Q5 = Q1 + Q2 + Q3 - Q4$.

Скласти таблицю теплового балансу (прихід і витрата) – стаття, кДж/год.,%.

Контрольний розрахунок наведено в таблиці 6.6:

Таблиця 6.6 – Контрольний розрахунок теплового балансу

Прихід			Витрата		
стаття	кДж/год	%	стаття	кДж/год	%
Фізична теплота потоку на вході	29604855,71	88,60	Фізична теплота на виході	33412520,68	100
теплота реакції	69151,98	0,20			
теплота реакції	3430953,5	10,26			
Втрати теплоти	307559,48	0,92			
Всього	33412520,68	100	Всього	33412520,68	

6.2.3. Розрахунок метанатору

Мета розрахунку: визначення об‘єму каталізатору, що завантажується в метанатор.

Вихідні дані

Кінематична в‘язкість газової суміші, м^2/с, $\nu = 3,93 \cdot 10^{-6}$.

Коефіцієнти дифузії, (м^2/с), $D_l = D_{CO2} = 5,76 \cdot 10^{-6}$; $D_l = D_{CO} = 6,7 \cdot 10^{-6}$.

1 Надходження та витрати газів в перерахунку на робочі умови, м^3/год:

$$V_{0(P.У.)} = \frac{V_0 \cdot T0}{273 \cdot P} = 4550,36,$$

$$V_{k(py)} = \Sigma V_k \cdot T_k/273/P = 4773,87.$$

2 Концентрації CO_2 та CO, кмоль/м^3, враховуючи робочі умови:

$$C(CO2_0)=\frac{V_0(CO_2)}{V_{0(P.У.)}\cdot 22,4}=0,0000734. \qquad C(CO_0)=\frac{V_0(CO)}{V_{0(P.У.)}\cdot 22,4}=0,00448.$$

,

$$C(CO2_K)=\frac{V_k(CO_2)}{V_{к(P.У.)}\cdot 22,4}=0,0000035. \qquad C(CO_K)=\frac{V_k(CO)}{V_{к(P.У.)}\cdot 22,4}=0,000014.$$

,

Рушійна сила процесу:

$$\Delta C(CO_2)=\frac{C(CO2_0)-C(CO2_к)}{\ln\left(\frac{C(CO2_0)}{C(CO2_k)}\right)}=0,000023.$$

;

$$\Delta C(CO)=\frac{C(CO_0)-C(CO_к)}{\ln\left(\frac{C(CO_0)}{C(CO_k)}\right)}=0,00077.$$

3 Еквівалентний діаметр гранули каталізатору, м :

$$d_{екв}=\frac{\sqrt[3]{d^2\cdot h\cdot\frac{3}{2}}}{1000}=0,005723,$$

де d, h – діаметр та висота гранули, мм.

4 Площа перетину реактору, м^2:

$$Sr=\frac{\pi\cdot Dr^2}{4}=4,906.$$

5 Лінійна швидкість W_L, м/с, при робочих умовах:

$$W_L=\frac{V_{0(p.y.)}}{S_r\cdot EPS\cdot 3600}=\frac{4550,36}{4,90625\cdot 0,5\cdot 3600}=0,515$$

6 Питома зовнішня поверхня каталізатору, м^2/м^3:

$$\delta=\frac{6\cdot(1-EPS)}{d_{екв}}=\frac{6\cdot(1-0,5)}{0,005723571}=524,148.$$

7 Коефіцієнт масовіддачі β, м/с, для CO_2 та CO, відповідно:

$$\beta_1=\frac{0,395\cdot W_l^{2/3}\cdot D_l^{2/3}}{d_{екв}^{1/3}\cdot\nu^{1/3}}=0,0289. \qquad \beta_2=\frac{0,395\cdot W_l^{2/3}\cdot D_l^{2/3}}{d_{екв}^{1/3}\cdot\nu^{1/3}}=0,032.$$

8 Швидкість процесу метанування, кмоль/с:

$$\omega_{CO2}=\frac{V_0(CO_2)-V_k(CO_2)}{22,4\cdot 3600}=0,000088. \qquad \omega_{CO}=\frac{V_0(CO)-V_k(CO)}{22,4\cdot 3600}=0,00564.$$

9 Зовнішні поверхні каталізатору, м^2, що необхідні для реалізації процесу:

$$F_{CO2} = \frac{\omega_{CO2}}{\beta_{CO2} \cdot \Delta C(CO2)} = 132,8. \qquad F_{CO} = \frac{\omega_{CO}}{\beta_{CO} \cdot \Delta C(CO)} = 228,07.$$

10 Об'єми каталізаторів, м^3:

$$V_{kat}(CO2) = V_{kat1} = \frac{F_{CO_2}}{\delta} = 0,25. \qquad V_{kat}(CO) = V_{kat2} = \frac{F_{CO}}{\delta} = 0,43.$$

$$\sum V_{kat} = K_з * (V_{kat1} + V_{kat2}) = 6,88.$$

11 Спрощений розрахунок за об'ємною швидкістю:

$$V_{kat} = V_0/V_{об} = 74795/10000 = 7,48 \text{ м}^3.$$

7 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Робота була виконана в комп'ютерному класі № 157 кафедри технології неорганічних речовин і загальної хімічної технології корпусу № 4 Національного технічного університету України «КПІ».

Як видно з основної частини в процесі виконання роботи мали місце шкідливі фактори. Передбачалося використання електричної енергії, оскільки розробка графічної документації була проведена на персональному комп'ютері.

Експериментальна частина виконана з врахуванням вимог охорони праці та пожежної безпеки.

На основі аналізу шкідливих і небезпечних факторів розроблено заходи і засоби щодо забезпечення здорових, безпечних умов праці, пожежної безпеки та безпеки в надзвичайних ситуаціях.

7.1. Охорона праці

7.1.1. Виявлення та аналіз ШВНР в комп'ютерному класі кафедри ТНР та ЗХТ. Заходи з охорони праці

7.1.1.1. Повітря робочої зони

Робота, що виконується в комп'ютерному класі в холодний період року згідно ДСН 3.3.6.045-99, відноситься до категорії I б (легка).

Оптимальні, допустимі і фактичні рівні параметрів мікроклімату наведені у таблиці 7.1.

Таблиця 7.1 – Оптимальні, допустимі і фактичні рівні параметрів мікроклімату

Категорія роботи	Період року	Параметр мікроклімату	Нормовані значення параметрів мікроклімату		Дані фактичних вимірювань
			оптимальні	допустимі	
1 б	Холодний	Температура, °С	20 ÷ 23	19 ÷ 22	20
		Відносна вологість повітря %	60 ÷ 40	75	56
		Швидкість руху повітря, м/с	Не більше 0,2	Не більше 0,2	0,1

Отже, як видно за таблиці 7.1, параметри мікроклімату в нашому випадку відповідають нормі.

З метою нормалізації мікроклімату і дотримання необхідної чистоти повітря робочої зони в комп'ютерному класі використовується періодичне провітрювання (через відкриті кватирки вікон і двері, тривалість провітрювання не менше 10 хв/год.) і система центрального водяного опалювання в холодний період року.

Оскільки провітрювання відриває від роботи за комп'ютером, рекомендується встановити кондиціонер повітря. Нормалізуючий вплив на аероіонний склад повітря робочої зони справляють примусова вентиляція, захисні екрани (оснащені заземленням) та застосування іонізаторів.

7.1.1.2. Лабораторне освітлення

Згідно ДБН В.2.5-28-2006, у лабораторії виконуються зорові роботи IVa розряду. У комп'ютерному класі використовується бічне одностороннє природне освітлення через світлові отвори в зовнішніх стінах. Застосовується також робоче загальне штучне освітлення. Для цього використовуються 2 світильники відбиваючого світла типу Рондо-2 нормального виконання на п'ять ламп розжарення типу МО.

Освітленість приміщення контролюють один раз на рік люксметрами Ю-116.

Характеристика зорових робіт і норм освітленості в комп'ютерному класі наведена в таблиці 7.2.

Таблиця 7.2 – Характеристика зорових робіт і норм освітленості в комп'ютерному класі

Характеристика роботи зору	Розряд роботи зору	Освітленість при штучному освітленні, лк		Природне бічне освітлення КЕО %	Суміщене при бічному освітленні $e_н^{III}$ %
		норматив	фактичне		
середньої точності	IVa	300÷500	480	1,2	0,9

Фактичне значення суміщеного освітлення складає 480 лк. Мінімальна освітленість робочої поверхні (300 ÷ 500) лк. Отже, освітленість в комп'ютерному класі задовольняє вимогам.

Джерело природного світла фактично знаходиться ззаду і для моніторів, що знаходяться в глибині кімнати, освітлення є не достатнім. Передбачається розташувати дисплеї таким чином, щоб джерело світла знаходилося зліва.

Двічі на рік передбачено проводити чищення віконного скла та плафонів.

7.1.1.3. Захист від виробничого шуму та вібрації

Джерелом шуму і вібрації в комп'ютерному класі є принтери та кулери ЕОМ.

Під час роботи на ЕОМ в комп'ютерному класі рівень звуку не повинен перевищувати 50 дБА. Фактичне значення рівня звуку в комп'ютерному класі складає 5дБА при роботі системного блоку і монітору, а також 30 дБА при включеному друкуючому пристрої. Сумарний рівень звуку складає 35 дБА. Отже, рівень звуку в комп'ютерному класі відповідає вимогам ДСанПіН 3.3.2-007-98.

7.1.1.4. Випромінювання

Джерелом іонізуючого випромінювання при роботі на ЕОМ є електронно-променева трубка (ЕПТ).

Рівень невикористаного рентгенівського випромінювання на відстані 5 см від екрану і інших поверхонь ЕОМ не повинен перевищувати 100 мкР/год.

За даними радіологічної служби НТУУ «КПІ» інтенсивність іонізуючого випромінювання в комп'ютерному класі відповідає необхідним нормам.

Інфрачервоне та ультрафіолетове випромінювання відсутнє.

7.1.1.5. Електробезпека

Живлення ЕОМ здійснюється від трифазної чотирьохпровідної електромережі змінного струму частотою 50 Гц, напругою 380/220 В з глухозаземленою нейтраллю.

Комп'ютерний клас, в якому була виконана робота, відноситься до приміщень без підвищеної небезпеки ураження електричним струмом.

Ураження електричним струмом при роботі з ЕОМ можливо в результаті дотику до відкритих частин, які проводять струм (при роботі з моніторами, у яких пошкоджено корпус), – висунутий вперед екран, пошкоджена поверхня корпусу і ЕПТ і т. п.); в результаті дотику до струмопровідних елементів устаткування, що опинилися під напругою в результаті порушення електроізоляції (при ремонті і профілактичних оглядах); через електричну дугу.

Під час експлуатації устаткування в процесі контактної електризації у деяких елементах ЕОМ (екран, пристрій введення-виведення) можуть з'явитися розряди статичної електрики, які можуть викликати неприємні відчуття уколу, поштовху при дотику до наелектризованих частин устаткування.

Безпечні значення струму і напруги дотику при даному шляху його протікання і тривалості дії відповідно до ГОСТ 12.1.038-82:

$I^{норм}_{л} = 0{,}3$ мА,	при тривалості дії
$U^{норм}_{пр} = 2$ В,	не більше 10 хв/доб;
$I^{авар}_{л} = 6$ мА,	при тривалості дії
$U^{авар}_{пр} = 36$ В.	більше 1 с.

Ці струми і напруга дотику вважаються допустимими для найбільш вірогідних шляхів їх проходження в тілі людини: рука – рука, рука – ноги, нога – нога.

$$I_{л}^{розр} = \frac{U_{Ф} \cdot 10^3}{R_{Л} + r_0}, \qquad (7.1)$$

де $U_Ф$ – напруга мережі, В; $R_л$ =2000 – опір тіла людини, Ом; r_0 = 4 – опір заземлення нейтралі, Ом:

$$I_{л}^{розр} = \frac{220 \cdot 10^3}{2000 + 4} = 110 \ \ мА.$$

Розрахункове значення $I_{чол}$ в 1,8 разів більше, безпечної для організму людини при тривалості дії більше 1 с.

$$U_{пр}^{розр} = I_{л}^{розр} \cdot R_{чол} = 0{,}11 \cdot 2000 = 220 \ \ В. \qquad (7.2)$$

Розрахункове значення $U_{пр}$ перевищує безпечну напругу в 6,1 разів. Як видно з порівняння розрахункових значень з нормативними, при порушенні ПБЕ можливі травми з важкими наслідками.

Безпека експлуатації ЕОМ в комп'ютерному класі досягається системою організаційних і технічних способів і заходів, які забезпечують захист при нормальному режимі роботи електроустаткування:

- застосування електроізоляції (опір ізоляції силових і освітлювальних електродів не нижче 0,5 МОм);
- недоступність частин, які ведуть струм;
- методи орієнтації (панелі щитів і пультів мають чіткі написи, вказуючи на призначення окремих ланцюгів і панелей);
- занулення;
- малі напруги;

– використання електрозахисних засобів: діелектричного коврика, діелектричних рукавиць, діелектричного взуття, ізолювальних підставок, плакатів і знаків безпеки. [10].

Контроль опору ізоляції проводиться періодично мегомметром.

7.2. Безпека в надзвичайних ситуаціях

7.2.1. Атестація робочих місць

Карта умов праці на робочому місці в аудиторії № 157 кафедри технології неорганічних речовин і загальної хімічної технології корпусу № 4 Національного технічного університету України «КПІ» наведена у таблиці 7.3.

Таблиця 7.3 – Карта умов праці

Фактори виробничого середовища	Норматив ГДР, ГДК	Фактичне значення	Ступінь шкідливості фактора Х-балів	Тривалість за зміну	Шкідливість фактична(Хфакт), балів
1	2	3	4	5	6
Шум, дБа	50	35	-	0,8	-
Іонізуюче випромінювання: рівень невикористаного рентгенівського випромінювання на відстані 5 см від екрану , мкР/год	не більше 100	15	-	1	-
Мікроклімат у приміщенні:			-		-
температура повітря, °С	20 ÷ 23	20	-	1	-
швидкість руху, м/с	0,2	0,1	-	1	-
відносна вологість повітря, %	60 ÷ 40	56	-	1	-

Продовження таблиці 7.3

1	2	3	4	5	6
монотонність: число елементів операції, що повторюється	10 ÷ 4	9	-	0,35	-
тривалість виконання операцій, що повторюються, хв	35	25	-	0,35	-
Освітленість, Лк	500 ÷ 300	480	-	0,5	-

Згідно з картою умов праці на робочому місці, робоче місце підлягає раціоналізації. У кожному підрозділі наведені засоби і заходи для забезпечення здорових і безпечних умов праці та їх покращення.

7.2.2. Пожежна безпека

Горючими компонентами в комп'ютерному класі є: меблі, віконні рами, двері, підлоги, електроізоляція кабелів і електроустановок, а також радіотехнічні деталі, рідина для очищення ЕОМ і вузлів ЕОМ від забруднень, зокрема ацетон і етиловий спирт.

Виділення тепла і нагрівання до небезпечних температур може відбутися при нещільному контакті в з’єднувальних дротах. Також, причинами загорянь і пожеж можуть бути: порушення елементарних правил пожежної безпеки, несправність комп’ютерів, коротке замикання при пошкодженні електроізоляції електрообладнання; занесення в приміщення високих потенціалів блискавки; пряме попадання блискавки в об’єкт; накопичення розрядів статичної електрики [11].

Головні заходи пожежопрофілактики, передбачені в роботі:

- використання електроустаткування, що відповідає за виконанням класу пожежо- та вибухонебезпеки приміщень, тобто справні комп’ютери і периферійні прилади;
- заземленням устаткування, видовжених металоконструкцій. Це надійний захист устаткування від електричних розрядів.
- блискавкозахист за допомогою стрижньового блискавковідводу і занулення устаткування;

– організація навчання працівників правилам пожежної безпеки;
– своєчасне інформування пожежної охорони про несправність пожежної техніки, систем протипожежного захисту;
– систематична перевірка опору електромережі з'єднань і контактів;
– застосування засобів виявлення пожежі та пожежогасіння, спрямованих на обмеження поширення небезпечних факторів пожежі;
– використання засобів колективного і індивідуального захисту від статичної електрики [10].

Показники пожежонебезпеки наведено в таблиці 7.4.

Таблиця 7.4 – Показники пожежо- та вибухонебезпечності речовин та матеріалів. Класифікація пожежо- та вибухонебезпечності та влаштування блискавкозахисту

Речовина, хімічний склад	Агрегатний стан речовини при н.у.	Горючість, займистість, вибухонебезпечність	Показники пожежо- и вибухонебезпеки			Межа легкозаймистості, % об.	Вибухо небезпека в суміші з повітрям		Вогнегасні засоби	Категорія приміщення за ЗНТП 24-89	Клас лабораторії згідно з ПБЕ	Категорія лабораторії і тип зони захисту і влаштування блискавкозахисту згідно з СН 305-77
			Температура займистості, К	Температура спалаху, К	Температура самозаймистостіК		Категорія	Група				
Дерево	тв.	Горюче	222	–	345	–	–	–	Вода, піна	В	2	IIA
Лінолеум	тв.	Горюче	330	–	410	–	–	–	Те ж			
Гума	тв.	Горюче	220	–	–	–	–	–	ВВ-25			
Вінілпласт	тв.	Важкозаймистий	>580	–	>580	–	–	–	ВВ-25			
Ацетон	ж.	Легкозаймистість	–	18	465	2,2÷13	IIA	T1	ПХС, газ			
Етиловий спирт	ж.	Легкозаймистість	–	13	365	3,6÷19	IIA	T2	ПХС, газ, ВР			

Умовні позначення: ПХС – піна хімічна спеціальна; газ – CO_2 або склад 3,5 (на основі бромистого етилу); ВР – вода розпилююча.

7.2.3. Аналіз небезпеки об’єкта, який розглядається

Згідно плану локалізації і ліквідації аварійних ситуацій (ПЛАС) дана лабораторія належить до категорії Б (при виникненні аварії вона переходить за межі структурного підрозділу і розвивається в межах підприємства).

До потенційних видів небезпеки на нашому об’єкті (категорія Д пожежонебезпеки) належать:

- пожежа;
- вибух (усередині обладнання, будівлях або навколишньому середовищі);
- розрив або зруйнування обладнання;
- сполучення перелічених видів небезпеки.

При виконанні дипломної роботи, можуть виникнути такі аварійні ситуації:

- загоряння обладнання, матеріалів, речовин;
- відключення електропостачання, яке живить засоби захисту, обривання і коротке замикання електрообладнання;

При виникненні аварійної ситуації потрібно негайно відключити всі споживачі від джерел живлення, огородити небезпечну зону, не допускати в неї сторонніх осіб; повідомити про те, що сталося, керівника робіт. Якщо є потерпілі, надавати їм першу медичну допомогу; при необхідності викликати швидку допомогу.

Одним з найпоширеніших заходів для запобігання можливості розповсюдження пожежі на сусідні будівлі та споруди є протипожежні відстані, які, крім того, створюють сприятливі умови для забезпечення маневрування, встановлення, розгортання пожежної техніки та підрозділів пожежної охорони.

Оцінювання захисних споруд за своєчасним укриттям робітників і службовців.

Вихідні дані:

– відстань від місця роботи до сховищ (l);

– час на безаварійну зупинку роботи $t_{зуп} = 1$ хв;

– час для заповнення сховища $t_з = 2$ хв;

– установлений час на укриття $t_{вст} = 9$ хв;

– швидкість руху людей $V = 80$ м/хв.

1. Розподіляємо робітників і службовців за захисними спорудами. Критерій – мінімальна відстань до сховища:

– у сх. № 1: лаб. 157/4 – 3 ос. Всього: 3 ос.

2. Визначаємо відстань від місця роботи до закріплених захисних споруд:

– до сх. № 1: $l = 400$ м (біля корпусу №1 НТУУ «КПІ»).

3. Визначаємо час на рух людей до захисних споруд:

– до сх. № 1 $t_{\text{рухуКБ}} = \frac{400}{80} = 5$ хв.

4. Визначаємо потрібний час на укриття людей в захисних спорудах:

$$t_{\text{укр}} = t_{\text{зуп}} + t_{\text{руху}} + t_{з}:$$

$t_{\text{укр}} = 1 + 5 + 2 = 8$ хв .

5. Порівнюємо потрібний час на укриття зі встановленим ($t_{\text{вст}} = 9$ хв). Для всіх людей, що укриваються у сховищах $t_{\text{укр}} < t_{\text{вст}}$.

Розташування сховища дозволяє своєчасно укрити усіх робітників і службовців.

8 ЕКОНОМІЧНІ РОЗРАХУНКИ

8.1. Розрахунок собівартості виконання дипломної роботи

Собівартість виконання дипломної роботи, як один з важливих економічних показників, відображає рівень матеріальних та трудових витрат, а її планування забезпечує отримання необхідних результатів при найменших витратах [14].

До собівартості входить амортизація основних виробничих засобів, оборотні засоби, а також опосередковані витрати.

8.1.1. Витрата на основні засоби для виконання НДР

Амортизація – процес поступового перенесення вартості основних фондів на продукт, що виготовляється з їх допомогою.

Вартість устаткування довгострокового використання враховується в цій статті у виді амортизаційних відрахувань. При розрахунку амортизаційних відрахувань беремо фактичний термін використання устаткування в процесі виконання дипломної роботи, що складає 3 місяці.

Основні фонди, які використані в НДР відносяться до 4 групи ОФ група 4 – машини та обладнання (5 років), з них — електронно-обчислювальні машини, інші машини для автоматичного оброблення інформації, пов’язані з ними засоби зчитування або друку інформації, пов’язані з ними комп’ютерні програми (крім програм, витрати на придбання яких визнаються роялті, та/або програм, які визнаються нематеріальним активом), інші інформаційні системи, комутатори, маршрутизатори, модулі, модеми, джерела безперебійного живлення та засоби їх підключення до телекомунікаційних мереж, телефони (в тому числі стільникові), мікрофони і рації, вартість яких перевищує 2500 грн. (2 роки). Оскільки, при виконанні роботи користувалися програмним забезпеченням, то необхідно включити їх у вартість дипломної роботи.

Дані з розрахунку амортизаційних відрахувань на устаткування для виконання дипломної роботи приведені в таблиці 8.1.

Таблиця 8.1 – Амортизаційні відрахування на устаткуваннята програми, що використовуються при виконанні НДР

Найменування устаткування	Кількість одиниць	Вартість за одиницю, грн.	Загальна вартість, грн.	Норма амортизації, %	Річна сума амортизаційних відрахувань, грн.
Системний блок	1	8500	8500	20	1700
Монітор	1	2100	2100	20	420
Миша	1	100	100	20	20
Клавіатура	1	200	200	20	40
Принтер Canon	1	1500	1500	20	300
Пакет Microsoft Office 2013	1	2499	2499	20	499,8
Windows Seven Professional Russian	1	3933	3933	20	786,6
Антивірусне забезпечення ESETSmartSecurity	1	815	815	20	163
Сума	8	19647			3929,4
Невраховане обладнання, (5%)		982,35			216,12
Всього.		20629,35			4145,52
З урахуванням тривалості НДР (3 міс.)					1036,38

8.1.2. Вартість матеріалів, що використовуються при виконанні дипломної роботи

До оборотних фондів відносять, електроенергію, допоміжні матеріали.

Вартість матеріалів розраховується відповідно до їх прейскурантної ціни і кількості з урахуванням транспортно-заготівельних витрат у розмірі 10% від загальної суми (таблиця 8.2).

Таблиця 8.2 – Розрахунок вартості матеріалів

Найменування	Одиниця виміру	Кількість, од.	Ціна, грн.	Сума, грн
Папір А4	упак.	1 (500 шт.)	80,00	80,00
Чорнила для принтера (картридж)	шт.	1	226,00	226,00
Ручка	шт.	3	5,00	15,00
USB – накопичувач	шт.	1	100,00	100,00
Скріпки	упак.	1	3,00	3,00
Сума				424,00
Транспортно – заготівельні витрати (10%)				42,40
Всього				466,40

8.1.3. Розрахунок витрат на опалення

Тривалість виконання науково-дослідної роботи складає 12 тижнів, що становить 480 робочих годин.

Вартість газового опалення для підприємств на Україні складає 7,78 грн за 1 м^3 природного газу. На опалення приміщення необхідно в середньому 1,1 м^3 природного газу на годину.

Отже, витрати на опалення складуть, грн:

$$B_{опалення} = 7{,}78 \cdot 1{,}1 \cdot 480 = 4107{,}84 \ \ грн.$$

8.1.4. Вартість електроенергії, витраченої при виконанні дипломної роботи

Витрати електроенергії для виконання дипломної роботи включають витрати на спожиту системним блоком, монітором, принтером електроенергію. Вартість 1 кВт спожитої електроенергії складає 2,36 грн.

Фактичні витрати електроенергії визначають за формулою:

$$E = Ц \cdot \sum_{i=1}^{n} M_i \cdot T_i,$$

де Ц – вартість одиниці спожитої енергії, грн/(кВт·год.); M_i – потужність і-го токоприймача, кВт; T_i – фактичний час роботи і-го токоприймача, год.; n – кількістьтокоприймачів.

Розрахунок вартості енергозатрат при виконанні дипломної роботи наведено в таблиці 8.3.

Таблиця 8.3 – Розрахунок вартості енергозатрат при виконанні дипломної роботи

№ з/п	Найменування обладнання	Кіль-кість	Потужність, кВт	Вартість, грн/(кВт·год.)	Час робо-ти, год	Сума, грн.
1	Системний блок	1	0,3	2,36	480	339,84
2	Монітор	1	0,1	2,36	480	113,28
3	Принтер	1	0,15	2,36	10	3,54
4	Лампи денного освітлення	6	0,006	2,36	480	17,28
	Сума					473,94
	Невраховане обла-днання (10%)					47,39
	Всього					521,33

8.1.5. Розрахунок адміністративно-управлінських витрат

Адміністративно-управлінські витрати (АУВ)– витрати на утримання апарату управління та його обслуговування. Враховано в цьому пункті:

- заробітна плата охорони: 4·4000 = 16000 грн./місяць;
- заробітна плата адміністративно-управлінського персоналу – 20000 грн./місяць;
- витрати на утримання й поточний ремонт будівель – 500 грн./місяць;
- інші витрати – 2000 грн./місяць.

Враховуючи сумарні витрати за один місяць:

$$АУВ_{міс} = 16000 + 20000 + 500 + 2000 = 38500 грн/\ місяць.$$

Так, як у корпусі працює 15 робочих відділів, розділимо порівну отриману суму на кожний відділ. АУВ за один місяць на один відділ будуть становити:

$$АУВ_{міс} = \frac{38500}{15} = 2566{,}67 грн/\ місяць.$$

Адміністративно-управлінські витрати за 1 день виконання НДР:

$$АУВ_{щоденн.} = \frac{2566,67}{30 \cdot \frac{5}{7}} = 119,77 \ \ грн/день.$$

Щогодинні адміністративно-управлінські витрати:

$$АУВ_{щогод} = \frac{119,77}{8} = 14,97 \ \ грн/год.$$

Тривалість виконання НДР – 480 робочих годин. Отже, за час виконання НДР, адміністративно-управлінські витрати складуть:

$$АУВ_{заг} = 14,97 \cdot 480 = 7186,2 \ \ грн.$$

Оскільки на кафедрі працює близько 100 людей, тоді адміністративно-управлінські витрати складуть:

$$АУВ_{ос} = \frac{7186,2}{100} = 71,86 \ \ грн.$$

8.1.6. Заробітна плата виконавців дипломної роботи

У зв’язку з використанням у даній роботі окремих результатів раніше проведених заходів (аналіз літератури, налагодження алгоритму програми та ін.) доцільно при розрахунку заробітної плати враховувати повні трудові затрати, оскільки зарплата з нарахуваннями звичайно мають велику питому вагу в собівартості дипломної роботи.

Стосовно до умов комп'ютерного класу кафедри ТНР і ЗХТ, дипломну роботу звичайно проводить група, що має склад зазначений у таблиці 8.4.

Таблиця 8.4 – Кваліфікаційний склад науково-дослідної групи, що виконує НДР

Посада	Виконувана робота	Місячний оклад, грн.
Старший науковий співробітник (доцент)	Контроль за розробкою алгоритму програми, аналіз і узагальнення результатів, допомога в складанні звіту, консультативна допомога	7000
Інженер ІІІ категорії	Виконання розрахунків, складання звіту, виконання креслень, виконання диплому в цілому	3500
Консультант (доцент)	Консультант по економічній частині диплому	7000
Консультант (доцент)	Консультант по охороні праці	7000

Найбільш характерними етапами при виконанні дипломної роботи є:

- підготовчий - обробка літератури, складання плану робіт і вибір методики розрахунку;
- організаційний - придбання матеріалів, огляд літератури, ознайомлення з устаткуванням;
- експериментальний - ручний рахунок, складання алгоритму програми, аналіз результатів;
- заключний - узагальнення результатів, оформлення звіту.

Денна заробітна плата виконавців розраховуються виходячи з місячних окладів і середньомісячної кількості робочих днів (21,42 при п'ятиденному робочому тижні). Нарахування органам соціального страхування для працівників вищої школи і наукових установ складають 22 % від суми основної і додаткової заробітної плати. Додаткова заробітна плата складає 10% від основної. Розрахунок фонду заробітної плати виконавців дипломної роботи представлений в таблиці 8.5.

Таблиця 8.5 – Розрахунок фонду оплати праці виконавців дипломної роботи

Виконавець	Щоденна заробітна платня, грн.	Кількість відпрацьованих днів	Заробітна платня основна, грн.	Заробітна платня додаткова, грн.	Фонд зар. платні, грн.	Відрахування в фонд соціального страхування (22%)	Всього
Старший науковий співробітник (доцент)	326,8	25	8170	817,0	8987	1977,14	10964,14
Інженер	163,40	60	9803,92	980,39	10784,31	2372,55	13156,86
Консультант (доцент)	326,8	1	326,8	3,27	330,07	72,61	402,68
Консультант (доцент)	326,8	1	326,8	3,27	330,07	72,61	402,68
ФОП							24926,37

Вартість оборотних засобів відділення:

$$ОбЗ = B_{мат} + B_{опал} + E + АУВ + ФОП = 466,4 + 4107,84 + 521,33 + 71,86 + 24926,37 = 30093,8 грн$$

На підставі розрахунків по всіх статтях витрат складаємо зведену калькуляцію виконання НДР. Отримані дані заносимо до таблиці 8.6.

Таблиця 8.6 – Зведена калькуляція вартості НДР

№ з/п	Елементи витрат	Сума, грн.	Відсоток
1	Матеріали	466,4	1,5
2	Опалення	4107,84	13,2
3	Електроенергія	521,33	1,67
3	Адміністративно-управлінські витрати	71,86	0,23
4	Заробітна плата з нарахуваннями	24926,37	80,07
5	Амортизаційні відрахування	1036,38	3,33
	Всього	31130,18	100

Розрахунок собівартості виконання НДР:

$$C = A + ОбЗ = 1036{,}38 + 30093{,}8 = 31130{,}18 \ грн$$

Капіталовкладення у НДР:

$$K = ОбЗ + ОФ = 30093{,}8 + 20629{,}35 = 50723{,}15 \ грн$$

де ОФ - сума основних фондів підприємства;

8.2. Функціонально-вартісний аналіз

Функціонально-вартісний аналіз призначений для вибору одного найкращого об’єкту з переліку пропонованих. Оскільки метою даної роботи є розробка алгоритму розрахунку виробництва синтез газу, то доцільно буде порівняти методи розрахунків, використовуючи такий інструмент як функціонально-вартісний аналіз. Розрахунок можна виконувати за допомогою програм Excel, MathCad, VBA, або ж вручну.

Формування переліку характеристик об’єкту

При виборі методу розрахунку необхідно враховувати наступні критерії:

- Тривалість розрахунку (Т), год
- Собівартість виконання розрахунку (С), грн
- Похибка (П), %

Порівняння характеристик за допомогою експертної оцінки

В якості експертів виступили викладачі та студенти НТУУ «КПІ».

Таблиця 8.7 – Експертна оцінка характеристик

	Експерт / Експертна оцінка			
Пари параметрів	1 експ.	2 експ.	3 експ.	Бали
Т-С	>	>	=	1.375-0.625
Т-П	<	=	<	0,625-1,375
С-П	<	<	<	0.5-1.5

Таблиця 8.8 – Коефіцієнт вагомості експертів

Експ.	$Кв_i$
1	0,5
2	0,25
3	0,25
∑	1

Бали:

Пара №1 = (1,5·05+1,5·0,25+1·0,25)/1=1,375

Пара №2 = (0,5·05+1·0,25+0,5·0,25)/1=0,625

Пара №3 = (0,5·05+0,5·0,25+0,5·0,25)/1=0,5

Формування матриці вагомостей характеристик

Таблиця 8.9 – Матриця вагомостей характеристик

	Т	С	П
Т	2 33,3	1,375	0,625
С	0,625	1,125 18,75	0,5
П	1,375	1,5	2,875 47,9

Формування бажаних значень характеристик об’єкту

Таблиця 8.10 – Бажані значення характеристик об’єкту

	Ступінь відповідності / Оцінка			
Характеристика	Найкращий	Наближ. до найкращого	Задовільний	Наближ. до задовільного
Т	0	0-0,5	0,5-1	>5
С	0	0-35000	35000-50000	>50000
П	0-0,01	0,01-0,1	0,1-3	>3
Оцінка	10-8	8-6	6-4	4-0

Вибір найкращого рішення

Таблиця 8.11 – Фактичні значення характеристик

	Метод / Значення			
Характеристика	Ручний розрахунок	Розрахунок в середовищі Excel	Розрахунок в середовищі MathCad	Розрахунок в середовищі VBA
Т, год	40	0,5	0,25	0,25
С, грн	44287	31130,18	36690	34890
П, %	3	0,01	0,01	0,01

Таблиця 8.12 – Оцінка методів розрахунку

	Метод / Оцінка			
Характеристика	Ручний розрахунок	Розрахунок в середовищі Excel	Розрахунок в середовищі MathCad	Розрахунок в середовищі VBA
Т	2	6	7	7
С	4,76	7,77	5,78	6
П	4	8	8	8

Розрахунок інтегральних показників:

Ручний розрахунок = 2·0,333+4,76·0,1875+4·0,479 = 3,47

Розрахунок в середовищі Excel = 6·0,333+7,77·0,1875+8·0,479 = 7,28

Розрахунок в середовищі MathCad = 7·0,333+5,78·0,1875+8·0,479 = 7,24

Розрахунок в середовищі VBA = 7·0,333+6·0,1875+8·0,479 = 7,26

Найкращим методом розрахунку виробництва синтез газу є той, у якого найбільший інтегральний показник, розрахунок в середовищі Excel.

ВИСНОВКИ

Розглянуто фізико-хімічні основи процесів очищення природного газу від сірковмісних сполук, конверсії природного газу та оксиду карбону (II), очищення технологічного газу від оксиду карбону (IV), та тонкого очищення газу від оксидів карбону. Враховано термодинамічні і кінетичні особливості цих процесів при їх математичному моделюванні.

Розглянуто технологічну схему одержання синтез газу. Розглянуто нові технологічні рішення у виробництві синтез газу.

Розроблено алгоритми матеріальних, теплових та конструктивних розрахунків апаратів технологічної схеми виробництва синтез газу. Розроблені алгоритми реалізовано у програмному середовищі Excel.

Розроблені алгоритми можуть бути використані при багатоваріантних розрахунках з метою аналізу роботи діючих виробництв, проектуванні окремих стадій виробництва синтез газу, а також запропоновані для використання в навчальному процесі (курсове та дипломне проектування, комп’ютерні заняття) кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології.

В розділі «Охорона праці» виявлено та проаналізовано шкідливі і небезпечні виробничі чинники в комп’ютерному класі кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології. Проведено аналіз небезпеки об’єкта.Розраховано час укриття, t = 8хв. Розташування сховища дозволяє своєчасно укрити усіх робітників і службовців.

В розділі «Економічні розрахунки» розрахована собівартість виконання дипломної роботи, яка складає 31130,18 грн., капіталовкладення становлять 50723,15. Зроблено порівняльний аналіз методів розрахунку. Встановлено, що метод розрахунку в середовищі Excel є одним з найкращих методів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Кнунянц И. Л. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1: / Кнунянц И. Л. и др. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.
2. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. – 2 изд., перераб., М.: Химия, 1986. – 512 с.
3. Товажнянський, Л. Л. Технологія зв’язаного азоту: підручник / Л. Л. Товажнянський, О. Я Лобойко та ін. – Харків.: НТУ “ХПІ”, 2007. - 536 с.
4. Вакк, Э.Г. Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов. Теоретические основы, технология, катализаторы, оборудование, системы управления: Учебное пособие / Э.Г. Вакк, Г.В. Шуклин, И.Л. Лейтес. – М., 2011. – 480с.
5. Янковский Н.А. Аммиак. Вопросы технологии / Н.А. Янковский, И.М. Демиденко, В.А. Степанов и др. – Донецк.: ГИК «Новя печать», 2001 – 497с.
6. Лобойко О.Я. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв: Ч. 1. Зв'язаний азот [Текст] : підручник / О. Я. Лобойко, Л. Л. Товажнянський, І. О. Слабун; За ред. О. Я. Лобойко і Л. Л. Товажнянського. – 3-тє вид., доп. і перероб. – Х. : НТУ “ХПІ”, 2001. – 511 с. – ISBN 966-593-236-5.
7. В. И. Атрощенко .Технология связанного азота/ В. И. Атрощенко, А. М. Алексеев, А. П. Засорин и др. Под ред. В. И. Атрощенко. – К.: Вища школа, 1985. – 327 с.
8. Концевой А.Л. Прикладні розділи технології неорганічних речовин. Навчальний посібник для студентів хіміко-технологічного факультету напряму 6.051301 – Хімічна технологія професійного спрямування «Хімічні технології неорганічних речовин». / А.Л. Концевой, С.А. Концевой - НТУУ «КПІ», 2013. – 303 с.
9. Концевой А.Л. Навчальний посібник з дисциплін «Комп'ютерні технології у науковій та інженерній діяльності в технології неорганічних речовин» для студентів спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин» хіміко-технологічного факультету. / Укладачі: А.Л. Концевой, С.А. Концевой - НТУУ «КПІ», 2015. – 378 с.

10. Макаров, Г.В. Охрана труда в химической промышленности [Текст]:учеб. / Г. В. Макаров [и др.] ; под ред. Г. В. Макарова. - М. : Химия, 1989. - 496 с. : ил. ; 21см. - ISBN 5724502461.
11. Жидецкий, В. Ц. Основи охорони праці [Текст] : підруч. / В. Ц. Жидецький, В. С. Джигирей, О. В. Мельников ; М-во освіти і науки України, Наук.-метод. центр вищої освіти. Укр. акад. друкарства, Укр. держ. лісотехн. ун-т ; рец.: Г. Г. Гогіташвілі, С. В. Кравченко. — 5-е вид., доп. — Львів : Афіша, 2001. — 350 с. — Бібліогр.: с. 341–342. — ISBN 966-7760-44-8.
12. Орленко А.Т. Методичні вказівки до виконання розділу «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях» в дипломних проектах для спеціалістів та магістрів хіміко-технологічного факультету і факультету біотехнології та біотехніки [Текст] / А. Т. Орленко, Н. А. Праховнік, Ю. О. Полукаров, О. С. Ільчук – К.: НТУУ «КПІ», 2013. – 62 с.
13. Демиденко Г.П. Безпека життєдіяльності: Метод, вказівки до викон. иракт., індивід, робіт та домашньої контрольної роботи для студ. техн. спец. / Уклад.: Г. П. Демиденко, В. М. Прилепський, А. В. П'ятова та ін. - Вид. 2-го, без змін. - К.: НТУУ «КШ», 2008. - 120 с.
14. Підлісна О.А. Методичні вказівки до виконання організаційно-економічної частини дипломних робіт для студентів хіміко-технологічнних спеціальностей усіх форм навчання [Текст] / О. А. Підлісна, В. В. Янковий, М. П. Дорошенко – К.: НТУУ «КПІ», 2002. – 28 с.

Додаток А