

Коллектив авторов

**Очистка технологических
газов**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 504
ББК 20.1
К60

Коллектив авторов
К60 Очистка технологических газов / Коллектив авторов – М.: Книга по Требованию, 2014. – 488 с.

ISBN 978-5-518-15339-4

В книге описаны основные методы очистки технологических газов, применяемых для синтеза аммиака и некоторых других продуктов. Детально изложен широко распространенный метод моноэтаноламиновой очистки от двуокиси углерода и сероводорода; абсорбция двуокиси углерода и сернистых соединений водой, щелочными растворами и органическими растворителями; способы сухой очистки от сероводорода и каталитической тонкой очистки от кислородосодержащих примесей

ISBN 978-5-518-15339-4

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2014

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2014

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

Моделирование процесса поглощения сернистых соединений твердыми поглотителями	314
Аппаратура для сероочистки на поглотителях	319
Очистка железосодовой поглотительной массой	321
Очистка на активированном угле	322
Очистка на синтетических цеолитах	325
Литература	327
Глава VI. Абсорбционные способы очистки газов от сернистых соединений	331
1. Щелочная очистка от меркаптанов и других сернистых соединений	331
2. Очистка природного газа от сернистых соединений методом физической абсорбции	338
Процесс «Эстасольван»	339
3. Очистка природного газа от сернистых соединений при конденсации углеводородов с помощью вихревого эффекта	341
Литература	344
Глава VII. Очистка газов от окиси углерода	346
1. Медно-аммиачная очистка от окиси углерода	346
Аппаратурно-технологическое оформление	353
2. Очистка от окиси углерода промывкой жидким азотом	359
Литература	365
Глава VIII. Каталитические и адсорбционные методы удаления из синтез-газа кислородсодержащих соединений	366
1. Каталитические методы удаления окислов углерода и кислорода	366
Конверсия окиси углерода с водяным паром	368
Катализаторы	368
Кинетика и механизм процесса	378
Моделирование процесса конверсии окиси углерода	380
Аппаратурно-технологическое оформление процесса	383
Очистка от окиси и двуокиси углерода и от кислорода каталитическим гидрированием	395
Катализаторы	397
Кинетика и механизм процесса гидрирования окислов углерода и кислорода	402
Аппаратурно-технологическое оформление	404
Тонкая каталитическая очистка от окиси углерода избирательным окислением	410
Катализаторы	411
Кинетика и механизм процесса	413
Аппаратурно-технологическое оформление	414
2. Тонкая очистка от двуокиси углерода методом адсорбции	418
Адсорбция CO_2 активированным углем СКТ	422
Технологические основы процесса адсорбции	425
Литература	427
Глава IX. Очистка газов от окиси азота и ацетилена	432
1. Окисление окиси азота в «пустых объемах»	435
2. Способ очистки от окиси азота и ацетилена методом каталитического гидрирования	437
Катализаторы	438
Кинетика и механизм процесса	443
Аппаратурно-технологическое оформление	444

3. Сорбционные методы очистки от окиси азота	446
Литература	449
<i>Глава X. Абсорбционные методы очистки газов от ацетилена</i>	<i>452</i>
Очистка пирогаза от сажи	453
1. Селективные растворители для извлечения ацетилена	455
2. Технологическая схема выделения ацетилена диметилформамидом и N-метилпирролидоном	457
Расчет процесса выделения ацетилена из пирогаза	462
3. Выделение ацетилена абсорбцией метанолом при низкой температуре	472
4. Выделение ацетилена абсорбцией жидким аммиаком при низкой тем- пературе	476
Литература	479
Предметный указатель	484

В последнее время в СССР и за рубежом быстро увеличиваются темпы роста производства синтетического аммиака.

В настоящее время основным сырьем в производстве аммиака являются природный газ, попутные газы нефтедобычи, жидкие углеводороды и коксовый газ. Доля аммиака, получаемого из твердого топлива и электролитического водорода, все более снижается. При современных методах получения аммиака все большее значение приобретают процессы очистки газа. Из технологических газов на разных стадиях получения аммиака удаляют такие примеси, как сернистые соединения, двуокись и окись углерода, ацетилен, окислы азота, кислород и др. Эти примеси, содержащиеся в газе в различных концентрациях, по-разному влияют на процесс. Например, сернистые соединения оказывают сильное влияние на все катализаторы, применяемые в синтезе аммиака; серосодержащие соединения, присутствующие в исходном углеводородном сырье, ухудшают работу катализаторов конверсии метана, что приводит к повышению температуры процесса и увеличению расхода кислорода. При использовании наиболее экономичного способа производства аммиака, который основан на методе бескислородной каталитической конверсии метана в трубчатых печах, содержание сернистых соединений в природном газе не должно превышать 1 мг/м^3 .

Кислородсодержащие соединения — окись и двуокись углерода и кислород сильно отравляют катализатор синтеза аммиака; в современных схемах их суммарное содержание в газе, поступающем непосредственно на синтез, не должно превышать $20 \text{ см}^3/\text{м}^3$. Для безопасных условий ведения процессов строго ограничивают также присутствующие ацетилены и окиси азота в коксовом газе перед разделительным блоком и в конвертированном газе перед аппаратами промывки жидким азотом.

За период, прошедший со времени выхода в свет первого издания книги (1969 г.), в промышленности производства аммиака произошли существенные изменения. Основным методом получения синтез-газа в настоящее время является трубчатая конверсия природного газа с предварительной тонкой двухступенчатой очисткой от сернистых соединений, с последующей низкотемпературной конверсией окиси углерода, тонкой абсорбционной очисткой от двуокиси углерода и метанированием кислородсодержащих примесей.

Резко возросла единичная мощность агрегатов. Разработаны и внедрены в промышленности новые экономичные методы очистки газов, усовершенствована технология ряда процессов очистки, в частности процесса очистки газов от двуокиси углерода и конверсии окиси углерода.

В то же время для азотной промышленности в значительной мере потеряли свою актуальность такие методы очистки газов, как очистка от окиси углерода промывкой медно-аммиачными растворами и жидким азотом, методы очистки газов от больших количеств сероводорода и т. п. Поэтому при переработке книги большое внимание авторы уделили новым процессам очистки. Более подробно рассмотрены основы абсорбционных процессов очистки газов и, в частности, их аппаратное оформление для каждого конкретного метода очистки. Значительно большее внимание уделено вопросам аппаратного оформления каталитических и адсорбционных процессов, а также методам их расчета.

В ряде случаев на некоторых стадиях процесса из технологического газа удаляются одни и те же компоненты, однако способы их удаления могут быть самыми разнообразными. В связи с этим авторы сочли наиболее рациональным объединить способы очистки от одинаковых примесей в специальных главах или разделах.

В книге освещены вопросы теории отдельных процессов очистки. В ней не могли быть детально и подробно описаны все известные способы очистки, поэтому основное внимание уделялось наиболее перспективным и распространенным в промышленности методам.

Разделы книги, посвященные каталитическим и адсорбционным методам очистки, написаны Т. А. Семеновой, М. И. Маркиной, Е. Н. Харьковской и С. П. Сергеевым, разделы, посвященные абсорбционным методам, написаны И. Л. Лейтесом, Ю. В. Аксельродом, Е. Н. Харьковской и С. П. Сергеевым.

Авторами отдельных глав являются: Гл. I — Т. А. Семенова, М. И. Маркина. Гл. II — И. Л. Лейтес, Ю. В. Аксельрод, С. П. Сергеев, Т. А. Семенова, М. И. Маркина. Гл. III — И. Л. Лейтес, Е. Н. Харьковская. Гл. IV — И. Л. Лейтес, Ю. В. Аксельрод. Гл. V — Т. А. Семенова, М. И. Маркина, Е. Н. Харьковская, С. П. Сергеев. Гл. VI — И. Л. Лейтес. Гл. VII — Е. Н. Харьковская, И. Л. Лейтес. Гл. VIII — Т. А. Семенова, М. И. Маркина, Е. Н. Харьковская, С. П. Сергеев. Гл. IX — Т. А. Семенова, М. И. Маркина, С. П. Сергеев. Гл. X — С. П. Сергеев.

Общая редакция книги осуществлена Семеновой Т. А. и Лейтесом И. Л.

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам Государственного института азотной промышленности и продуктов органического синтеза (ГИАП), результаты исследований которых приводятся в книге, а также сотрудникам, принимавшим участие в подготовке рукописи к печати.

ОСНОВНЫЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ГАЗА ДЛЯ СИНТЕЗА АММИАКА

В зависимости от сырьевых и энергетических источников, условий транспортирования и водоснабжения, вопросов экономики производства применяют различные схемы получения технологического газа для синтеза аммиака (синтез-газа).

В настоящей главе кратко описаны наиболее распространенные промышленные схемы синтеза аммиака, основанные главным образом на использовании природного газа как исходного сырья.

Способы получения и подготовки синтез-газа представлены схематически (схемы 1—11). Для каждой схемы приведены параметры процессов и средние составы газа на отдельных стадиях.

Любая схема включает очистку и подготовку исходного сырья, необходимого для получения водородсодержащего газа (например, конверсия метана с последующей конверсией CO); очистку полученного газа от двуокиси углерода; очистку газа от окиси углерода; сжатие газа до давления, которое требуется для проведения процесса синтеза аммиака; синтез аммиака. В ряде случаев необходимо удалять и другие примеси. В зависимости от схемы производства аммиака на каждой стадии процесса к чистоте газа предъявляются определенные требования. Например, в газе, поступающем на катализатор синтеза аммиака, содержание кислородсодержащих примесей должно быть не более $20 \text{ см}^3/\text{м}^3$; присутствие сернистых и мышьяковистых соединений и примеси масла не допускается.

На схемах 1—3 изображено производство аммиака парокислородной каталитической конверсией природного газа при атмосферном давлении в шахтных реакторах с последующей двухступенчатой конверсией CO на среднетемпературном железохромовом катализаторе. Дальнейшую переработку конвертированного газа осуществляют по-разному. В каждом конкретном случае выбирают целесообразное сочетание методов очистки газа от CO и CO₂.

В схеме 1 основное количество двуокиси углерода удаляют раствором моноэтаноламина при небольшом избыточном давлении. Затем газ компримируют, очищают от масла и передают на медно-аммиачную очистку от CO, которая может проводиться под давлением $313,6 \cdot 10^6 \text{ Па}$ (320 кгс/см^2), как в данном случае, или $117,6 \cdot 10^6 \text{ Па}$ (120 кгс/см^2). Окончательную очистку от двуокиси углерода проводят в щелочном скруббере, расположенном после

аппаратов медно-аммиачной очистки. Подготовленная азотоводородная смесь поступает далее на синтез аммиака. Сочетание медно-аммиачной и щелочной очистки обеспечивает предельно допустимое содержание кислородсодержащих примесей в азотоводородной смеси не более $20 \text{ см}^3/\text{м}^3$, что позволяет направлять газ без предкатализа на производство аммиака.

В схеме 2 двуокись углерода удаляют из газа воднощелочной очисткой под давлением $27,4 \cdot 10^5$ — $29,4 \cdot 10^5$ Па (28—30 кгс/см²), а окись углерода — промывкой жидким азотом. Чтобы обеспечить безопасные условия эксплуатации агрегата промывки жидким азотом, перед ним устанавливают контактный аппарат для гидрирования окиси азота, являющейся опасной примесью (содержание окиси азота не должно превышать $0,02 \text{ см}^3/\text{м}^3$).

Двуокись углерода, образующуюся при каталитическом гидрировании окиси азота, удаляют в щелочном скруббере непосредственно перед блоками промывки, концентрации ее в выходящем газе не более $10 \text{ см}^3/\text{м}^3$. Затем осуществляют следующие стадии: промывку газа жидким азотом, гидрирование кислородсодержащих соединений, компрессию, очистку от масла и синтез аммиака. По этой схеме аппарат гидрирования включают в работу только при значительном содержании кислородсодержащих примесей, превышающих норму.

В схеме 3 сочетают двухступенчатую моноэтаноламиновою очистку газа от двуокиси углерода с промывкой газа жидким азотом для удаления СО. В системе очистки раствором моноэтаноламина (МЭА) предусмотрен замкнутый конденсатный цикл, в результате чего содержание в газе окиси азота не превышает допустимой нормы. Это позволяет исключить стадию каталитического гидрирования окиси азота и ацетилена.

Для дополнительной очистки азото-водородной смеси от кислородсодержащих соединений используют метод каталитического гидрирования этих примесей при давлении до $29,4 \cdot 10^5$ Па (30 кгс/см²). После очистки газ сжимают до давления процесса синтеза, очищают от масла и направляют в колонну синтеза аммиака.

В тех случаях, когда получение синтез-газа комбинируют с производством ацетилена, в схему 4 включают стадии стабилизации состава природного газа (удаление высших углеводородов), окислительного пиролиза метана и выделения ацетилена. В остальном схема не отличается от схемы 3.

Высокотемпературную некаталитическую конверсию метана применяют при переработке как природного газа, так и попутных газов нефтедобычи (схемы 5 и 6). Газ, получаемый этим методом, содержит сажу, очистка от которой предшествует дальнейшей переработке технологического газа. Для этой цели его промывают горячей водой под давлением. После двухступенчатой конверсии окиси углерода на среднетемпературном катализаторе газ очищают от двуокиси углерода воднощелочной промывкой (схема 5) или с помощью горячего поташного раствора, активированного мыльняком (схема 6).

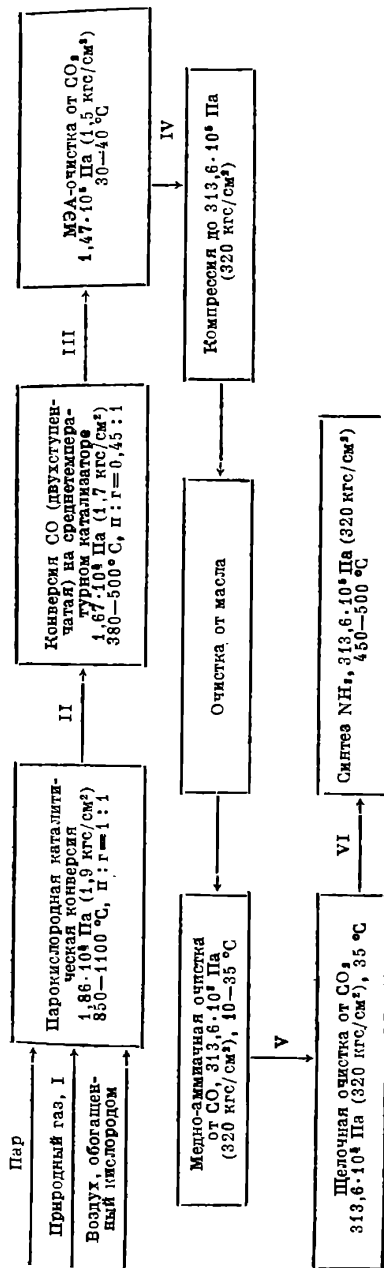


Схема 1. Производство газа для синтеза аммиака методом паровислородной каталитической конверсии природного газа без давления

Состав потоков, %	таблица без давления					
	I	II	III	IV	V	VI
H ₂	—	51,90	56,5	70,10	74,6	74,6
N ₂	1,5-2,0	22,40	18,5	23,0	24,5	24,5
CO	—	17,30	3,5	4,4	20	10-20
CO ₂	—	6,90	20,8	1,6	300	1-5
CH ₄	0,1-0,5	0,50	0,4	0,5	0,5	0,5
C ₂ H ₆	0,25-0,5	—	—	—	—	—
C ₃ -C ₄	0,15-0,10	—	—	—	—	—
AF	До 50	0,40	0,30	0,4	0,4	0,4
S _{обст.} мг/м ³	—	—	—	—	—	—
в т.ч. C ₂ H ₂ SII	» 20	—	—	—	—	—
H ₂ S	» 30	До 17	До 15	Менее 1	Следы	Следы

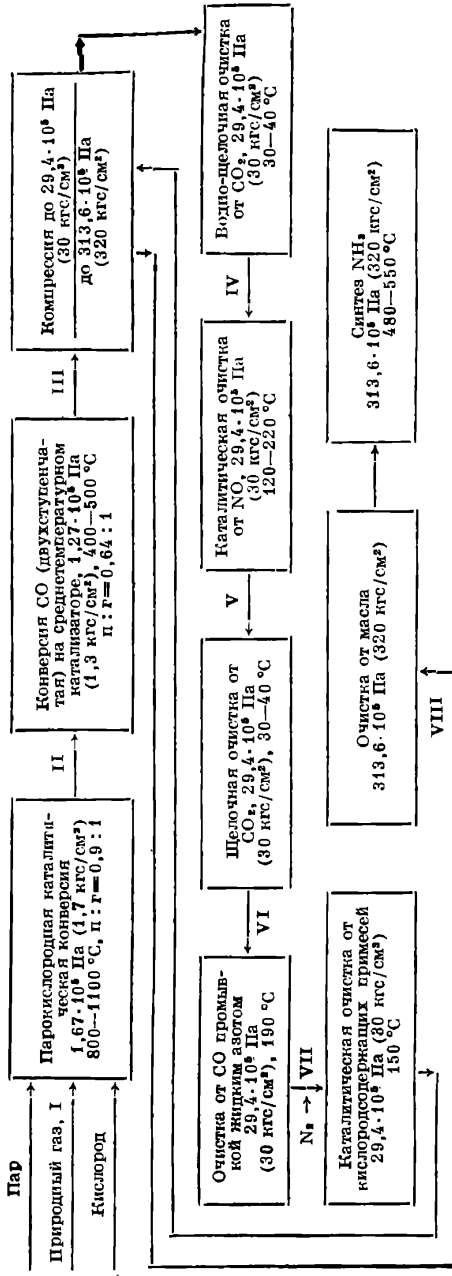


Схема 2. Производство синтез-газа методом парокислородной катализической конверсии природного газа без давления

Состав потоков, %	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H ₂	—	66,10	71,60	93,0	93,0	93,0	75,0	75,0
N ₂	1,5--2,0	0,60	0,50	0,70	0,70	0,70	24,9	24,9
CO	—	23,30	3,8--4,5	4,80	4,80	4,80	20 см ³ /м ³	Менее 10--20 см ³ /м ³
CO ₂	0,1--0,5	8,60	23,0	40 см ³ /м ³	До 200 см ³ /м ³	Не более 5--10 см ³ /м ³	5 см ³ /м ³	1--5 см ³ /м ³
CH ₄	92--98	0,5	0,40	0,50	—	0,5	—	—
C ₂ H ₆	0,25--3,5	—	—	—	—	—	—	—
C ₃ —C ₆	0,15--2,0	—	—	—	—	—	—	—
AR	До 50	0,90	0,70	1,0	1,0	1,0	100 см ³ /м ³	100 см ³ /м ³
S _{общ} , мг/м ³	» 20	До 17	До 15	Менее 1	Менее 1	Следы	—	—
В.Т., ч. C ₄ H ₁₀ SH	» 30	—	—	До 300	До 100	До 100	Сажда	Следы
O ₂ , см ³ /м ³	—	—	—	0,1--1	Ие более 0,02	0,02	5,0	Менее 1
NO, см ³ /м ³	—	—	—	—	—	—	До 0,01	Следы

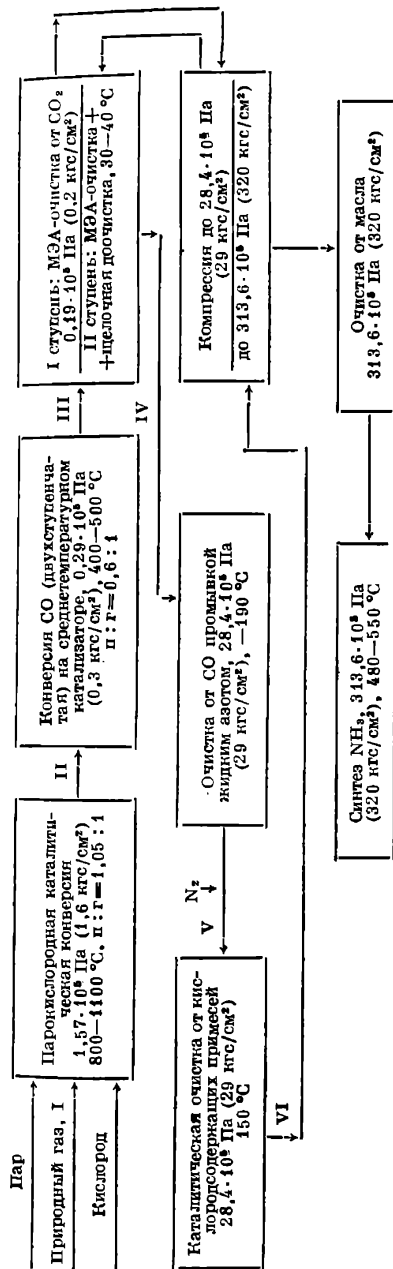


Схема 8. Производство газа для синтеза аммиака методом парокислородной каталитической конверсии природного газа без давления

Состав потоков, %	I	II	III	IV	V	VI
H_2	1,5-2,0	67,0	71,6	92,0	75,0	75,0
N_2	—	0,1	0,1	0,1	25,0	25,0
CO	—	20,5	3,8	4,9	20 $\text{см}^3/\text{м}^3$	10-20 $\text{см}^3/\text{м}^3$
CO_2	0,1-0,5	9,7	22,2	5-10 $\text{см}^3/\text{м}^3$	5 $\text{см}^3/\text{м}^3$	1-5 $\text{см}^3/\text{м}^3$
CH_4	92-98	2,0	1,7	2,2	—	—
C_2H_6	0,25-3,5	—	—	—	—	—
C_3H_8	0,15-2,0	—	—	—	—	—
AF	До 50	0,7	0,6	0,8	100 $\text{см}^3/\text{м}^3$	100 $\text{см}^3/\text{м}^3$
$\text{S}_{\text{обст}}$, мг/м 3	—	—	—	—	—	—
H_2S	» 20	—	—	—	—	—
H_2O	» 30	До 17	До 15	1-5	Менее 1	Следы
O_2 , $\text{см}^3/\text{м}^3$	—	—	—	20-25	До 5	Менее 1 $\text{см}^3/\text{м}^3$
NO , $\text{см}^3/\text{м}^3$	—	—	—	Не более 0,02	0,01	Следы

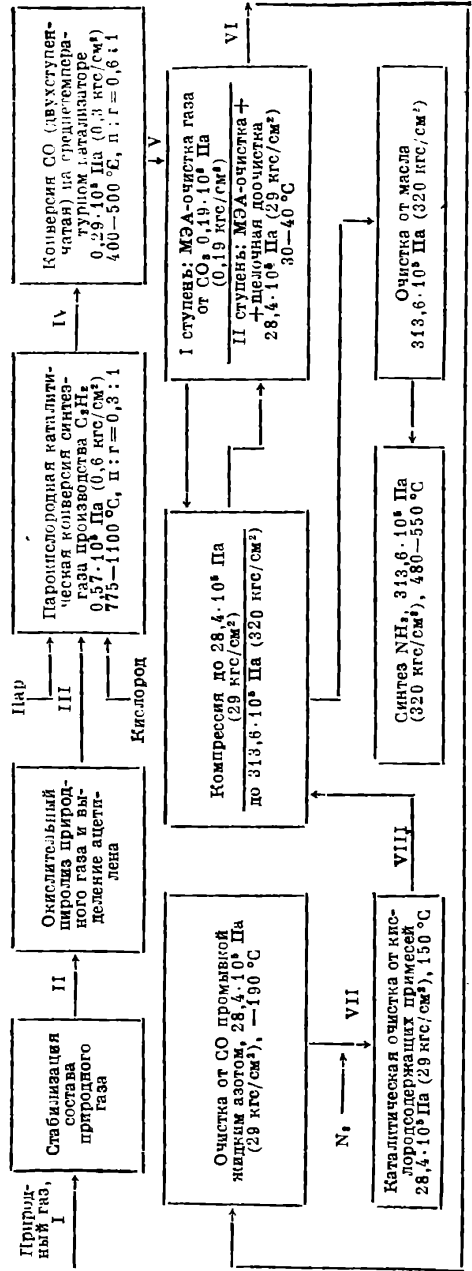


Схема 4. Производство газа для синтеза аммиака, совмещенное с производством ацетилена

Состав газов, %	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H ₂	1,5–2	1,5–2	57	66,8	71,2	90,7	75	75
N ₂	—	—	2,2	1,9	1,7	2,1	35	35
CO	0,1–0,5	0,1–0,5	29	20,2	3,8	4,8	20	10–20
CO ₂	0,2–0,6	0,2–0,6	7	8,9	21,4	5	1–5	1–5
CH ₄	0,23–3,3	0,23–3,5	—	2,0	1,7	2,2	—	—
C ₂ H ₂	1,3–1,9	1,4–1,6	C ₂ H ₂ = 0,1	—	—	—	—	—
C ₂ H ₄	0,08–0,143	0,006	C ₂ H ₄ = 0,5	—	—	—	—	—
C ₂ H ₆	—	—	C ₂ H ₆ = 0,2	—	—	—	—	—
Ar	—	—	—	0,2	—	—	—	—
S _{общ.}	До 50	До 50	—	—	—	—	100	100
П.у.ч.	» 20	» 20	До 17	До 17	До 15	Менше 1	—	—
H ₂ S	» 30	» 30	—	—	—	20–25	Следы	Менше 1
O ₂ , см ³ /м ³	—	—	—	—	—	—	5	—
NO, см ³ /м ³	—	—	—	—	—	Не более 0,02	0,01	Следы