

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Лобойко Вячеслав Олексійович 

УДК 621.357:533.9:66.08

**КОНВЕРСИЯ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ
НА МІДЬ-ЦИНК-АЛЮМІНІЄВОМУ КАТАЛІЗАТОРІ ПРИ ЗНИЖЕНИХ
СПІВВІДНОШЕННЯХ ВОДЯНОЇ ПАРИ ДО СУХОГО ГАЗУ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2010

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі автоматизації хіміко-технологічних систем та екологічного моніторингу Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент
Слабун Іван Олександрович,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Шапка Олексій Васильович,
Українська державна академія залізничного транспорту (м. Харків), професор кафедри охорони праці і навколишнього середовища

кандидат технічних наук, доцент
Суворін Олександр Вікторович,
Технологічний інститут Східно-Українського національного університету ім. В. Даля (м. Северодонецьк), завідувач кафедри технології неорганічних речовин та екології

Захист відбудеться "18" листопада 2010 р. о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" (м. Харків, вул. Фрунзе, 21).

Автореферат розісланий: "15" жовтня 2010 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. У теперішній час основною сировиною для виробництва аміаку і технічного водню в Україні і СНД є природний газ. Технологічний газ (азотоводневу суміш, АВС) для синтезу аміаку виробляють із природного газу шляхом двоступеневої конверсії метану (парової – на першому ступені, пароповітряної – на другому) з одержанням суміші ($\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$) і потім шляхом двоступеневої (середньо- та низькотемпературної) парової конверсії CO до CO_2 і H_2 . Сухий конвертований газ (АВС) після конденсації невикористаної водяної пари та відділення конденсату і очистки від CO_2 , CO , O_2 стискують до 25 – 32 МПа і подають на синтез аміаку.

В Україні експлуатується 18 енерготехнологічних агрегатів виробництва аміаку продуктивністю 600 – 1700 т NH_3 / добу сумарною потужністю близько 6,2 млн.т. NH_3 /рік. Найкращі показники енергоспоживання в агрегатах виробництва аміаку (агрегати типу АМ – 76) складають 10 Гкал / т NH_3 , тоді як в індустріально розвинутих країнах 7,5 – 8,0 Гкал / т NH_3 . Таким чином, у вітчизняних агрегатах енерговитрати майже на 25 % більші, ніж у зарубіжних агрегатах.

У агрегатах виробництва аміаку, які працюють в Україні, за регламентними даними на стадіях конверсії CH_4 і CO передбачені збільшені надлишки водяної пари порівняно зі стехіометрією цих реакцій. При цьому парогазова суміш, яка поступає на другу (низькотемпературну) конверсію CO має співвідношення водяної пари до сухого газу $n = (0,43 - 0,54) : 1$. У зв'язку з цим надлишок водяної пари до оксиду вуглецю на вході на низькотемпературний ступінь конверсії CO становить $(13,03 - 16,4) : 1$ порівняно зі стехіометрією цієї реакції.

Оскільки отримання водяної пари пов'язано з енергетичними витратами, стають актуальними дослідження, в даному випадку, низькотемпературної конверсії CO при знижених співвідношеннях водяної пари до сухого газу, насамперед тому, що на цій стадії переробки вуглеводнів в АВС надлишок водяної пари до CO ($\text{H}_2\text{O} : \text{CO}$) є найвищий. Крім того, у теперішній час виробляють більш активні каталізatori, наприклад марки К-СО, порівняно з каталізаторами марок НТК – 4 та НТК – 8, які, відповідно, вироблялися або планувалися до виробництва під час проектування працюючих у теперішній час в Україні агрегатів виробництва аміаку.

Розробка рекомендацій по зниженню співвідношення водяної пари до сухого газу на кожній стадії отримання АВС передбачає детальні дослідження термодинаміки, а також кінетики процесу на цій стадії на каталізаторах, що експлуатуються в теперішній час або є перспективними. Тому дослідження на високоактивному низькотемпературному мідь-цинк-алюмінієвому каталізаторі марки К-СО є актуальними та визначили тему дисертаційної роботи.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відповідності до планів держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Дослідження фізико-хімічних основ дезактивації мідьвмісних каталітичних систем, розробка кінетичних рівнянь синтезу метанолу в умовах отруєння каталізатора та низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю» (ДР № 01940012945); «Дослідження кінетики і роз-

робка макромеханізму одержання метанолу прямим окисненням природного газу під тиском та оптимізація процесу низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю шляхом зниження витрат водяної пари» (ДР № 0197U001898); «Дослідження теоретичних основ технології метанолу окисненням вуглеводнів та конверсії оксиду вуглецю на мідьвмісних каталізаторах» (ДР № 0106U001496), де здобувач був виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі дослідження. Мета дисертації – удосконалення технології низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю (на каталізаторі марки К-СО) для зменшення витрат водяної пари у виробництві аміаку.

Для досягнення поставленої мети вирішені наступні задачі:

- визначити мінімальні температури другого ступеня конверсії СО залежно від співвідношення водяної пари до сухого газу і тиску процесу;
- установити вплив співвідношення водяної пари до сухого газу на рівновагу реакції конверсії СО;
- на мідь-цинк-алюмінієвому каталізаторі марки К-СО визначити залежність ступеня перетворення СО від співвідношення пара : газ, зміни концентрації CO_2 та інших технологічних параметрів (t , τ);
- запропонувати кінетичне рівняння для розрахунку швидкості реакції на каталізаторі К-СО;
- розробити рекомендації по зниженню витрати водяної пари на другому ступені конверсії оксиду вуглецю (на каталізаторі марки К-СО) виробництва аміаку.

Об'єкт дослідження – процес низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю водяною парою виробництва аміаку.

Предмет дослідження – рівновага та кінетика низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю водяною парою (остання – на мідь-цинк-алюмінієвому каталізаторі марки К-СО) за регламентних та знижених співвідношень водяної пари до сухого газу; температури конденсації водяної пари парогазової суміші від тиску і співвідношення пара : газ в інтервалах параметрів другого ступеня конверсії СО.

Методи дослідження – використання методу приведених станів при дослідженні рівноваги реакції конверсії СО в інтервалі 0,10 – 4,0 МПа. Процес відновлення каталізатора та кінетику реакції конверсії оксиду вуглецю досліджували в інтегральному реакторі проточної лабораторної установки при безперервному хроматографічному аналізі сухого газу на вході та на виході із реактора. Щільності та порові характеристики каталізатора К-СО визначали за ТУ на цей каталізатор (ТУ 113 – 03 – 0209515 – 2004 – 92), та за стандартними методиками. Експериментальні дані обробляли з використанням статичних методів.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі вперше:

- термодинамічними розрахунками рівноваги системи $\text{CO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{H}_2$ доведена можливість зниження співвідношення водяної пари до сухого газу від регламентного (у виробництві аміаку) $n = (0,43 - 0,54) : 1$ до $(0,385 - 0,40) : 1$ без зменшення ступеня перетворення оксиду вуглецю на низькотемпературному ступені стадії конверсії СО;

- аналізом фазової рівноваги “вода – водяна пара” (у температурному інтервалі низькотемпературної конверсії CO) визначені мінімальні температури подачі парогазової суміші на вхід низькотемпературного конвертора CO залежно від співвідношення водяної пари до сухого газу (n) та тиску процесу, оскільки за більш низьких температур неминуче зниження продуктивності каталізатора із-за конденсації водяної пари в порах та на його поверхні;

- на мідь-цинк-алюмінієвому каталізаторі марки К-СО експериментально встановлено:

- зі збільшенням концентрації водяної пари у парогазовій суміші кінетичний порядок по H_2O змінюється від одиниці до нуля, із-за збільшення ступеня покриття поверхні каталізатора водяною парою у відповідності до ізотерми Ленгмюра;

- збільшення вмісту CO_2 призводить до зменшення ступеня перетворення CO із-за зростання поверхневої концентрації діоксиду вуглецю – продукту реакції;

- установлені оптимальні параметри парової конверсії CO на каталізаторі К-СО при знижених співвідношеннях водяної пари до сухого газу;

- запропоновано кінетичне рівняння конверсії оксиду вуглецю на мідь-цинк-алюмінієвому каталізаторі марки К-СО, визначені його кінетичні та адсорбційні константи.

Практичне значення одержаних результатів. Дані по рівновазі системи CO – H_2O – CO_2 – H_2 залежно від співвідношення водяна пара : газ, температури, тиску дають можливість визначити температуру на виході із шару каталізатора низькотемпературного конвертора оксиду вуглецю, яка може забезпечити задану ступінь перетворення оксиду вуглецю при вибраному на вході співвідношенні водяна пара : газ.

Дані щодо конденсації водяної пари парогазової суміші залежно від тиску та співвідношення пара : газ дозволяють установити мінімальну температуру подачі парогазової суміші на вхід низькотемпературного конвертора.

Розроблене кінетичне рівняння конверсії CO водяною парою дає можливість розрахувати необхідний робочий об’єм каталізатора К-СО залежно від параметрів проведення процесу.

Запропоновано процес низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю проводити при співвідношенні водяна пара : газ на вході $n = (0,385 - 0,40) : 1$.

Основні результати роботи передані ЗАТ “Севродонецьке об’єднання “Азот” для розробки техніко-економічного обґрунтування впровадження технології низькотемпературної конверсії CO зі зменшеними витратами водяної пари у виробництві аміаку шляхом зниження співвідношення водяна пара : газ на вході в низькотемпературний конвертор.

Результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі при підготовці бакалаврів за напрямом 0916 – “Хімічна технологія та інженерія”, спеціалістів і магістрів за спеціальністю 091602 – “Хімічна технологія неорганічних речовин”.

Особистий внесок здобувача. Положення і результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: аналіз наукової та патентної літератури; участь у проведенні теоретичних та експериментальних досліджень та в розробці програмного забезпечення для обробки експериментальних даних.

Постановка мети і задач дослідження, аналіз і обговорення результатів, їх інтерпретація і узагальнення, формулювання важливих положень, висновків та написання статей проводилися спільно із науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися на: Міжнародних науково-практичних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технології, освіта, здоров’я” (м. Харків, 1994, 1996, 1998, 2001, 2002, 2005, 2006 р.р.); Міжнародній науково-технічній конференції “Розвиток технічної хімії в Україні” (м. Харків, 1995 р.); I Українській науково-технічній конференції по каталізу (м. Северодонецьк, 1997 р.); XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (1998 р.); III Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин (м. Дніпропетровськ, 2006 р.); V Міжнародній науково-технічній конференції по каталізу «Укркаталіз – V» (м. Київ, 2006 р.); IV Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин (з міжнародною участю) (м. Дніпродзержинськ, 2008 р.); II Міжнародній (IV Всеукраїнській) конференції студентів, аспірантів, молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2009 р.); Міжнародній науково-технічній конференції “Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій” (м. Харків, 2010 р.).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано у 15 наукових працях, з яких 4 статті у наукових фахових виданнях ВАК України.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, додатків, списку літератури. Загальний обсяг дисертації становить 189 сторінок, з них: 19 рисунків по тексту; 9 рисунків на 9 окремих сторінках; 8 таблиць по тексту; 12 таблиць на 36 окремих сторінках; 3 додатки на 27 сторінках; список використаних джерел з 100 найменувань на 13 сторінках

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначені мета, задачі, об’єкт і предмет досліджень, визначено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, що мають наукове та практичне значення.

Перший розділ присвячений аналізу науково-технічної інформації щодо термодинаміки реакції конверсії оксиду вуглецю водяною парою, складу та активності середньо- та низькотемпературних каталізаторів, кінетики і механізму реакції.

Проведений аналіз відомих аналітичних залежностей розрахунку константи рівноваги за стандартних умов як функції температури, обґрунтований вибір рівняння Тьомкіна зі співавторами для подальшого використання при дослі-

дженні рівноваги та розробці кінетичного рівняння низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю. Існуючі в літературі дані по впливу співвідношення водяної пари до сухого газу [$n^{CO_2} = (V_{H_2O}^{CO_2} : V_{C.F.}^{CO_2})$] на рівновагу реакції не дають повної інформації щодо залежності рівноважного ступеня перетворення CO (X_{CO}^*), інших параметрів рівноважної системи від надлишку водяної пари в умовах виробництва (без зміни концентрацій учасників реакції у сухому газі на вході в низькотемпературний конвертор незалежно від величини n).

Проведений аналіз наукових праць, патентних і нормативних матеріалів (технічних умов) дозволив установити, що у теперішній час найбільш активними і найбільш поширеними у промисловому застосуванні в Україні, СНД на низькотемпературному ступені конверсії CO є мідь-цинк-алюмінієві каталізатори, одержанні соосадженням, у т.ч. K-CO.

Аналіз робіт по кінетиці і механізму конверсії оксиду вуглецю показав, що кінетичні рівняння неоднозначно визначають вплив компонентів реакційної суміші на швидкість реакції. При використанні сухого газу по складу близькому до промислового ці рівняння розроблені або ж підтверджені на основі експериментів, проведених при співвідношенні пар : газ $n \geq 0,45$ ($[H_2O]^0 : [CO]^0 > 13 : 1$).

Не виявлені наукові роботи, які б були присвячені розробці нового або підтвердженню відомого кінетичного рівняння на мідь-цинк-алюмінієвому каталізаторі промислового виробництва марки K-CO. Аналіз робіт по кінетиці конверсії оксиду вуглецю приводить до висновку, що для розробки кінетичного рівняння найбільш доцільно проводили експеримент на вихідних реакційних сумішах, які б зводили до мінімуму перебіг зворотної реакції.

У другому розділі наведено методика розрахунку рівноваги реакції конверсії оксиду вуглецю, у т.ч. під тиском; характеристику каталізатора K-CO; схему лабораторної установки та методика експерименту; експериментальне обґрунтування режимів відновлення, пасивації відновленого каталізатора та довідновлення даної наважки каталізатора перед експериментом; методика первинної обробки результатів експерименту.

Розрахунок рівноваги реакції конверсії CO проводили на 1 моль сухого газу. При дослідженні рівноваги під тиском для розрахунку фугітивностей учасників реакції використали метод приведених станів.

Експериментальні дослідження проведені на низькотемпературному мідь-цинк-алюмінієвому каталізаторі промислового виробництва марки K-CO [Склад % мас.: CuO = 41,23; ZnO = 30,57; MnO – не виявлено; (Al₂O₃ + домішки) = 28,2. Насипна щільність ρ_n (0,25 – 0,50 мм) = 0,984 г / см³; пористість ϕ = 52 %; порозність ϵ = 0,52] фракції 0,25 – 0,50 мм. Хімічний склад каталізатора визначали за ТУ на цей каталізатор, щільності та порові характеристики – за стандартними методиками.

Дослідження кінетичних закономірностей реакції конверсії CO проведені при $P = 0,15$ МПа на лабораторній проточній установці, оснащений інтегральним реактором близьким до ізотермічного. Реактор – циліндричний апарат, у якому розташована каталізаторна коробка з внутрішнім діаметром $d_B = 0,0105$ м. Тем-

пературу по висоті шару каталізатора заміряли мікротермопарою. Установка оснащена системами автоматичного контролю та регулювання тиску і температури. Градієнт температур по висоті шару каталізатора не перевищував $\pm 1^\circ\text{C}$.

Для мінімізації різниці в активностях окремих завантажок однієї і тієї ж партії виготовлення промислового каталізатора К-СО збільшені об'єми каталізатора (порівняно з об'ємами завантажок при кінетичних дослідженнях) по $\sim 17\text{ см}^3$, фракції 0,25 – 0,50 мм попередньо відновлювали і потім запасивували; ці об'єми перемішували і відбирали аналітичну пробу (завантажку) для кінетичних досліджень. У реакторі дану завантажку довідновлювали за пришвидшеним режимом. Після довідновлення на каталізатор подавали робочу парогазову суміш і проводили кінетичні дослідження. Відновлення, пасивацію і довідновлення каталізатора проводили при атмосферному тиску за однаковими (для даної операції) попередньо відпрацьованими режимами.

Каталізатор відновлювали і довідновлювали сумішшю, % об.: $\text{H}_2 = 2,6$; $\text{CO}_2 = 0,50$; N_2 (залишок) – при об'ємній швидкості 7430 год^{-1} з поступовим підняттям температури за встановленим режимом. Контроль процесу відновлення проводили хроматографічним аналізом концентрації водню у суміші відновлення до і після контактного апарата.

Установлено, що відновлення К-СО починається при $(110 - 115)^\circ\text{C}$, перебігає в інтервалі $(130 - 170)^\circ\text{C}$; повне відновлення закінчується за 6,5 – 7,0 годин при поступовому підвищенні температури до 230°C .

Пасивацію відновленого каталізатора проводили сумішшю пасивації (СП), % об.: $\text{O}_2 = 0,24$; $\text{Ar} = 0,06$; N_2 (залишок) – в інтервалі від кімнатної температури до 40°C при $W = 7430\text{ год}^{-1}$. Контроль процесу пасивації здійснювали хроматографічним аналізом СП на вміст O_2 до і після контактного апарата. Повністю процес пасивації завершували за десять годин.

Постійність активності каталізатора протягом кінетичних досліджень на даній завантажці досягалася штучним термічним старінням свіжодовідновленого каталізатора протягом 4-х годин при 180°C і $W = 24000\text{ год}^{-1}$. Після дослідження j -тої залежності на даній завантажці (5 – 6 експериментальних точок) активність каталізатора контролювали при початкових параметрах цієї ж залежності (“зворотна” точка). Різниця активностей цих точок не перевищувала 8 %.

Концентрацію N_2 , CO , CO_2 і, за необхідності, H_2 у сухому газі на вході та виході із реактора аналізували на хроматографі ЛХМ – 8МД з використанням детектора по теплопровідності.

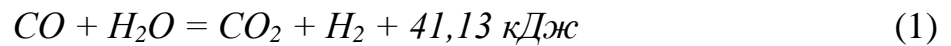
Вплив даного компонента (H_2O , CO_2) на процес конверсії CO вивчали шляхом зміни його концентрації у вихідній парогазовій суміші за незмінних концентрацій у цій суміші інших компонентів реакції.

Термодинамічні дослідження, первинну обробку експериментальних даних (розрахунок матеріального балансу кожної експериментальної точки; визначення ступені перетворення CO ; інше) та вторинну обробку цих даних з визначенням кінетичних і адсорбційних констант кінетичного рівняння проводили на базі розроблених програм для ПЕОМ.

У третьому розділі наведені результати теоретичних досліджень по визначенню мінімальної температури низькотемпературної конверсії CO залежно

від тиску та співвідношення водяної пари до сухого газу (n) у парогазовій суміші на вході в низькотемпературний конвертор та досліджень по впливу n , інших параметрів на рівновагу цієї реакції.

З метою максимального перетворення CO за реакцію



конверсію оксиду вуглецю у виробництві аміаку бажано проводити за можливо менших температур. Для цього необхідні високоактивні каталізатори. Проте, мінімальні температури каталітичної конверсії CO обмежуються можливою конденсацією водяної пари парогазової суміші, яку подають на вхід низькотемпературного конвертора.

Дослідженнями встановлено (рис.1), що чим нижче співвідношення пара:газ ($p : g$) на вході в конвертор, тим за нижчих температур конденсується водяна пара при даному тиску парогазової суміші, тобто тим більш низькотемпературний каталізатор можна використовувати на цьому ступені конверсії CO; чим більший тиск процесу, тим вище температура конденсації водяної пари (за заданим n), а отже, тим вище мінімальна температура подачі парогазової суміші на вхід низькотемпературного конвертора. Для регламентних даних агрегату АМ – 76 ($P_{абс} = 3,217$ МПа, $n = 0,44 : 1$) температура входу парогазової суміші в низькотемпературний конвертор повинна бути не нижче $179,1^\circ\text{C}$ (рис. 1), за регламентом – близько 190°C .

Одержані дані дозволяють також установити мінімальні значення інтервалу температур при дослідженні рівноваги реакції низькотемпературної конверсії як функції n і $P_{абс}$, а також визначити мінімальні температури каталітичної конверсії CO за даними n і $P_{абс}$ при експериментальних дослідженнях.

Вплив співвідношення водяної пари до сухого газу n , температури, тиску, концентрацій CO, CO₂, H₂ на рівновагу реакції конверсії оксиду вуглецю досліджували в інтервалі температур $(110 - 280)^\circ\text{C}$ та тисків 0,1 – 4,0 (0,1; 2,0; 3,0; 4,0) МПа. За базовий склад вихідного сухого газу приймали газ, який відповідав регламентному на вході в низькотемпературний конвертор другого ступеня агрегату АМ – 76, а саме, % об.: CO₂ = 15,10; CO = 3,30; H₂ = 60,50; CH₄ = 0,30; N₂ = 20,50; Ar = 0,30. Вплив n на рівновагу реакції для кожної температури, тиску і складу вихідного сухого газу досліджували в інтервалі $n = (0,1 - 0,5) : 1$, [для базового складу і $P = 0,1$ і 3,0 МПа – в інтервалі $(0,1 - 0,6) : 1$].

При цьому склад вихідного сухого газу не змінювали, а концентрацію водяної пари (n) у вихідному вологому газі змінювали за рахунок азоту.

Установлено, що зі збільшенням n у вихідній парогазовій суміші рівноважний ступінь перетворення оксиду вуглецю X_{CO}^* збільшується. Найбільш суттєво цей вплив при $n \leq 0,3$ (рис. 2). Вплив n у більшому ступені відсутній при підвищених температурах ($t > 200^\circ\text{C}$). Подальше збільшення n практично не сказується на збільшенні X_{CO}^* . З підвищенням температури реакції X_{CO}^* зменшується (рис. 3).

Зміна тиску процесу від 0,1 до 4,0 МПа практично не впливає на склад рівноважної суміші в усьому інтервалі зміни співвідношення пара : газ, а отже і на рівноважну ступінь перетворення CO X_{CO}^* , так як реакція (1) перебігає без

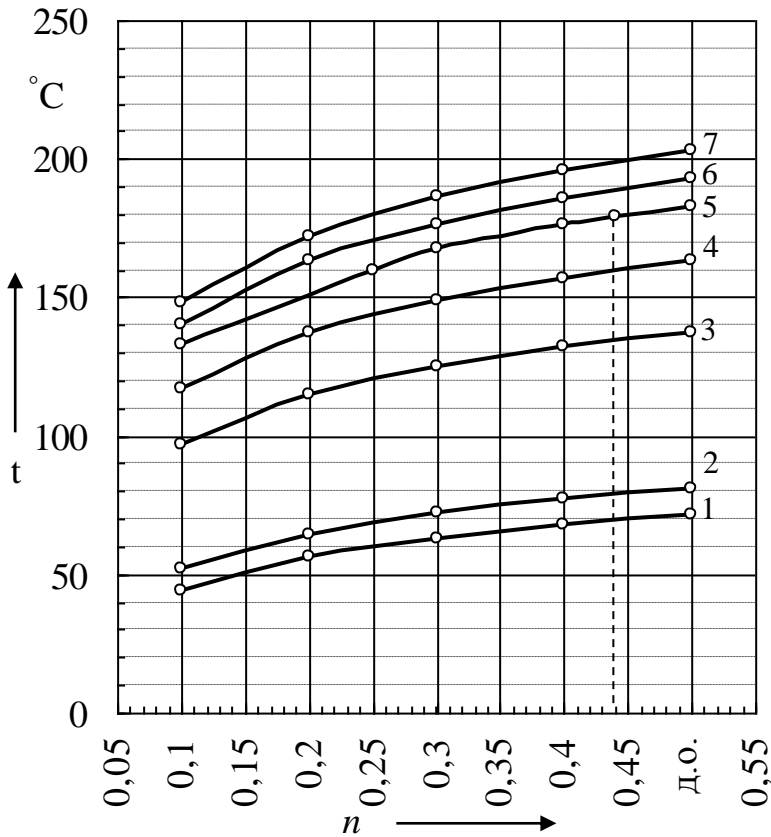


Рис. 1. Залежність мінімальної температури низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю від абсолютного тиску $P_{\text{абс}}$ [МПа] і співвідношення водяної пари до сухого газу n :

1 – $P_{\text{абс}} = 0,1$; 2 – $P_{\text{абс}} = 0,15$; 3 – $P_{\text{абс}} = 1,0$; 4 – $P_{\text{абс}} = 2,0$;
5 – $P_{\text{абс}} = 3,217$; 6 – $P_{\text{абс}} = 4,0$; 7 – $P_{\text{абс}} = 5,0$.

відношення пари до сухого газу. При збільшенні концентрацій H_2 і CO_2 у вихідному сухому газі X_{CO}^* зменшується, а $[\text{CO}]^*$ збільшується. Причому, вплив зміни концентрацій CO , CO_2 , H_2 у вихідному газі найбільш значний при співвідношенні $n \leq 0,3$. У дисертаційній роботі наведені всі числові значення і графічні залежності по термодинамічному аналізу.

У четвертому розділі наведені результати експериментальних досліджень по встановленню параметрів перебігу реакції конверсії оксиду вуглецю на катализаторі К-СО в кінетичній області та досліджень по впливу водяної пари на ступінь перетворення оксиду вуглецю.

З метою зведення до мінімуму перебігу реакції зворотної (1) експерименти проведені на вихідній парогазовій суміші ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$), у складі якої були відсутні продукти реакції.

Параметри процесу, які виключають зовнішню дифузію, установлювали шляхом визначення ступеня перетворення оксиду вуглецю X_{CO} при зміні ліній-

зміни числа моль. Наприклад, при 260°C , $n = 0,3$ для базового складу сухого газу на вході в низькотемпературний конвертор зміна тиску від $P_{\text{абс}} = 0,1$ МПа до $P_{\text{абс}} = 3,0$ МПа супроводжується зменшенням X_{CO}^* всього на 1,1 %.

Вивчення впливу концентрацій CO , CO_2 , H_2 у сухому газі на рівновагу реакції (1) при різних співвідношеннях пара : газ проводили в інтервалі $\text{CO}_2 = 10 - 20$ %; $\text{CO} = 1,5 - 5,0$ %; $\text{H}_2 = 40 - 80$ % об.

Концентрацію i -того компонента змінювали за рахунок N_2 у сухому газі. Установлено, що зі збільшенням концентрації CO у сухому газі збільшується X_{CO}^* і $[\text{CO}]^*$, при всіх спів-

ної швидкості парогазової суміші в реакторі ($V_{\varepsilon}^{P,t} = 0,34 - 1,4$ м / с)

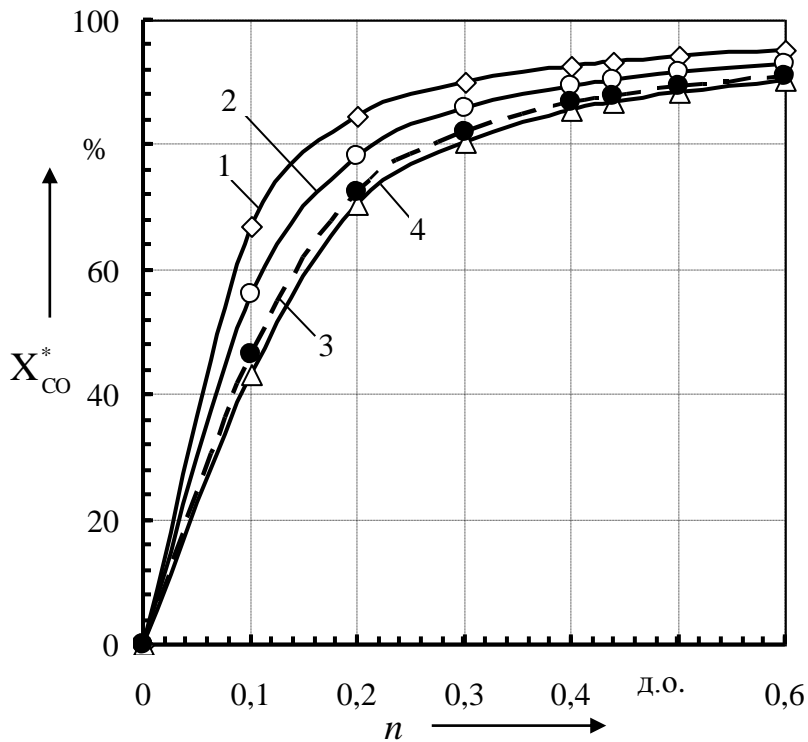


Рис. 2. Залежність рівноважного ступеня перетворення оксиду вуглецю X_{CO}^* від співвідношення водяної пари до сухого газу n ($V_{H_2O}^{CO_{ox}^{II}} / V_{C.F.}^{CO_{ox}^{II}}$); вихідний газ (у перерахунку на сухий), % об.: $CO_2 = 15,10$; $CO = 3,30$; $H_2 = 60,50$; $CH_4 = 0,30$; $Ar = 0,30$; $N_2 = 20,50$; $P_{абс} = 3,0$ МПа: 1 – $220^\circ C$; 2 – $240^\circ C$; 3 – $260^\circ C$; $P_{абс} = 0,1$ МПа: 4 – $260^\circ C$.

потоків $V_{\varepsilon}^{P,t} \geq 0,34$ м/с на каталізаторі марки К-СО зовнішньодифузійні гальмування відсутні при $t \leq 170$ °С.

В умовах експерименту за відсутності у вихідному газі продуктів реакції та великого надлишку водяної пари, у відповідності до ствердження інших авторів, швидкість реакції можна визначати за рівнянням першого порядку по СО. Прямолінійна залежність константи швидкості реакції від температури в арреніусовських координатах, яку розраховали за рівнянням першого порядку по СО, та величина уявної енергії активації ($E = 67,6$ кДж / моль), підтверджують цей висновок і свідчать, що за указаних вище параметрів на фракції каталізатора $0,25 - 0,50$ мм реакція перебігає в кінетичній області.

Для встановлення впливу водяної пари на процес конверсії СО проведені експерименти в кінетичній області на вихідній парогазовій суміші з різними запланованими співвідношеннями водяної пари до сухого газу ($N = n : g$), а саме: $N = 0,056$; $0,112$; $0,236$; $0,417$; $0,607$ (регламентне для агрегату АМ – 76 $N = 0,44 : 1$; $[H_2O]^0 : [CO]^0 = 13,36 : 1$). Заплановані N – це співвідношення $n : g$, які намагалися підтримувати впродовж експерименту; реальне $n = n : g$ визначали при “знятті” даної експериментальної точки. За даним співвідношенням N

за даної температури і об’ємної швидкості $W = 48000$ год⁻¹. Лінійну швидкість змінювали за рахунок різних об’ємів завантажки каталізатора ($0,938$; $1,876$; $3,752$ см³). Експерименти проведені при співвідношенні пара : газ $n = 0,607$ ($[H_2O]^0 : [CO]^0 = 18,0 : 1$) і концентрації СО у вихідній парогазовій суміші (далі у вихідному газі) $5,4$ % об., що більше як у 2 рази концентрації СО у промисловості на цьому ступені конверсії ($CO = 2,28$ % об.) і у стільки ж раз більше концентрації СО у вихідному газі при подальших дослідженнях впливу H_2O і CO_2 на процес.

Установлено, що при $P = 0,15$ МПа і лінійній швидкості реакційного

в інтервалі $(110 - 170)^\circ\text{C}$ визначали залежність ступеня перетворення CO від температури $X_{CO} = f(t)$ при кожній із об'ємних швидкостей $(12; 16; 24; 36 \text{ та } 60) \times 10^3 \text{ год}^{-1}$. При $W = 36000 \text{ та } 60000 \text{ год}^{-1}$ ці дослідження $[X_{CO} = f(t)]$ проводили, в основному, при $(110 - 140)^\circ\text{C}$.

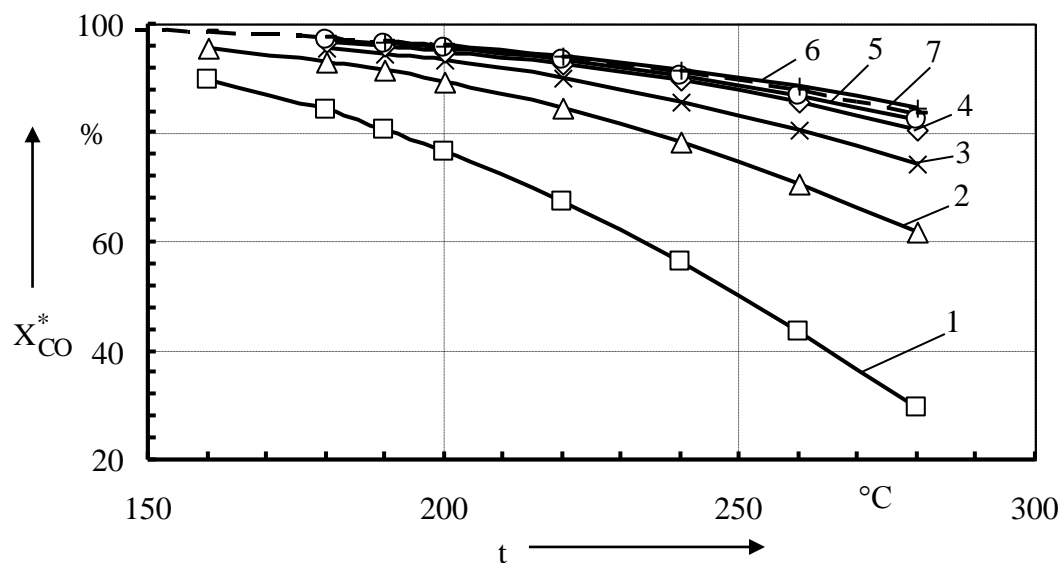


Рис. 3. Залежність рівноважного ступеня перетворення оксиду вуглецю X_{CO}^* від температури і співвідношення водяної пари до сухого газу $n (V_{H_2O}^{CO_{ox}^{II}} / V_{C.G.}^{CO_{ox}^{II}})$; вихідний газ (у перерахунку на сухий), % об.: $CO_2 = 15,10$; $CO = 3,30$; $H_2 = 60,50$; $CH_4 = 0,30$; $Ar = 0,30$; $N_2 = 20,50$:
 $P_{абс} = 3,0 \text{ МПа}$: 1 - $n = 0,1$; 2 - $0,2$; 3 - $0,3$; 4 - $0,40$; 5 - $0,44$; 6 - $n = 0,5$;
 $P_{абс} = 0,1 \text{ МПа}$: 7 - $n = 0,44$.

Установлено, що з підвищенням температури X_{CO} зростає; його значення для даної температури зі збільшенням об'ємної швидкості зменшується (рис. 4) із-за зменшення часу перебування реакційної суміші у шарі каталізатора. Для параметрів усіх експериментальних точок рівноважний ступінь перетворення X_{CO}^* близький до 100 %, навіть за максимальних температур протікання реакції.

З підвищенням температури X_{CO} більш різко зростає до значень 50 – 55 %; при більших ступенях перетворення CO його зростання уповільнюється і при $X_{CO} \approx 90 \%$, ймовірно, досягає максимуму (рис. 4). Це пов'язано з наближенням реакції до рівноваги і збільшенням швидкості зворотної реакції. Характер залежності $X_{CO} = f(t, W)$, наведений на рис. 4, аналогічний для всіх співвідношень $n : g$.

Представлення даних первинної обробки експерименту по впливу водяної пари на процес конверсії CO у вигляді залежностей $X_{CO} = f([H_2O]^0)$, наприклад, для $W = 12000 \text{ год}^{-1}$ (рис. 5) показує, що в області малих концентрацій водяної пари ($[H_2O]^0 < 6,0 \%$) у вихідній парогазовій суміші (при $n \leq 0,05$) ступінь перетворення оксиду вуглецю X_{CO} збільшується, практично, прямопропорційно збільшенню концентрації водяної пари (збільшенню співвідношення $n : g (n)$).

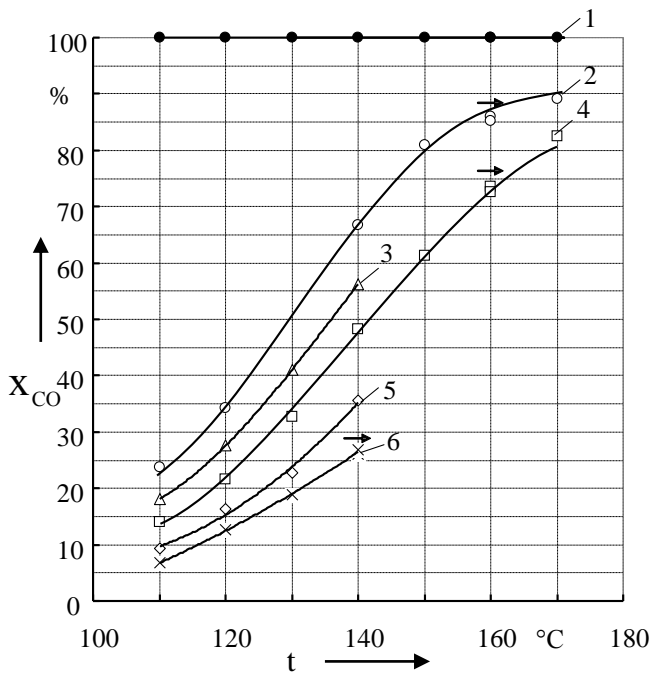


Рис. 4. Залежність ступеня перетворення оксиду вуглецю від температури і об'ємної швидкості: N (п.г) = 0,236; $P = 0,15$ МПа; газ на вході, об. д., %: $\text{CO} = 2,28$; $\text{H}_2\text{O} = 19,10$; N_2 – залишок:

1 – рівноважний ступінь перетворення CO (X_{CO}^*);
 2 – $W = 12000$ год $^{-1}$; 3 – 16000 год $^{-1}$; 4 – 24000 год $^{-1}$;
 5 – 36000 год $^{-1}$; 6 – 60000 год $^{-1}$;

○, □, × – “зворотні” експериментальні точки після
 “зняття” залежності $X_{\text{CO}}(t_{\text{max}}) \rightarrow X_{\text{CO}}(t_{\text{min}})$.

цинк-алюміні-нієвих та мідь-цинк-хромових каталізаторів, а отже знижувати швидкість реакції (1).

Аналіз літературних відомостей по кінетиці конверсії CO не дає однозначної відповіді щодо впливу CO_2 на швидкість реакції конверсії CO , у т.ч. і на низькотемпературних каталізаторах. Досліджено вплив CO_2 на каталізаторі К-СО в умовах, які зводять до мінімуму перебіг реакції зворотної (1). Для цього використовували вихідний газ, у якому був відсутній H_2 , тобто газ складу ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{N}_2$ – залишок). Вплив CO_2 вивчали на вихідних парогазових сумішах з концентрацією $[\text{CO}_2]^0$ відповідно рівною, % об.: 6,15; 12,20; 16,94 і 21,10 – при запланованому співвідношенні пара : газ $N = 0,417 : 1$. Концентрацію CO у вихідному газі у всій серії експериментів підтримували незмінною на рівні промислової на вході в низькотемпературний конвертор ($[\text{CO}]^0 = 2,28$ % об.). На кожному складу вихідного газу (з заданою концентрацією CO_2) експериментально встановлювали залежність $X_{\text{CO}} = f(t)$ у інтервалі (150 – 170) °С при трьох об'ємних швидкостях $W = (12, 16 \text{ та } 24) \times 10^3$ год $^{-1}$. Експерименти проводили в кінетичній області.

Установлено, що з підвищенням температури і часу контактування X_{CO} збільшується. Представлення даних у вигляді залежності $X_{\text{CO}} = f([\text{CO}_2])$ показало (рис. 6), що при збільшенні концентрації CO_2 у вихідному газі ступінь перетво-

При подальшому підвищенні концентрації H_2O у вихідному газі її (концентрації H_2O) вплив на зростання X_{CO} зменшується і при $[\text{H}_2\text{O}]^0 > \sim 19,0$ % об. ($n > 0,24$), тобто при $[\text{H}_2\text{O}]^0 : [\text{CO}]^0 \geq \sim 7,0 : 1$, ступінь перетворення CO , практично, не залежить від зміни співвідношення водяної пари до сухого газу. Залежності аналогічні наведеним на рис. 5, мають місце і для інших об'ємних швидкостей.

У п'ятому розділі наведені результати експериментальних досліджень впливу CO_2 на кінетичні характеристики реакції конверсії CO .

У сучасних агрегатах виробництва аміаку концентрація CO_2 у вихідному вологому газі, який подається в низькотемпературний конвертор, коливається в межах 10 – 11 % об. Відомо, що діоксид вуглецю може бути конкурентом для адсорбції водяної пари на активних центрах низькотемпературних мідь-

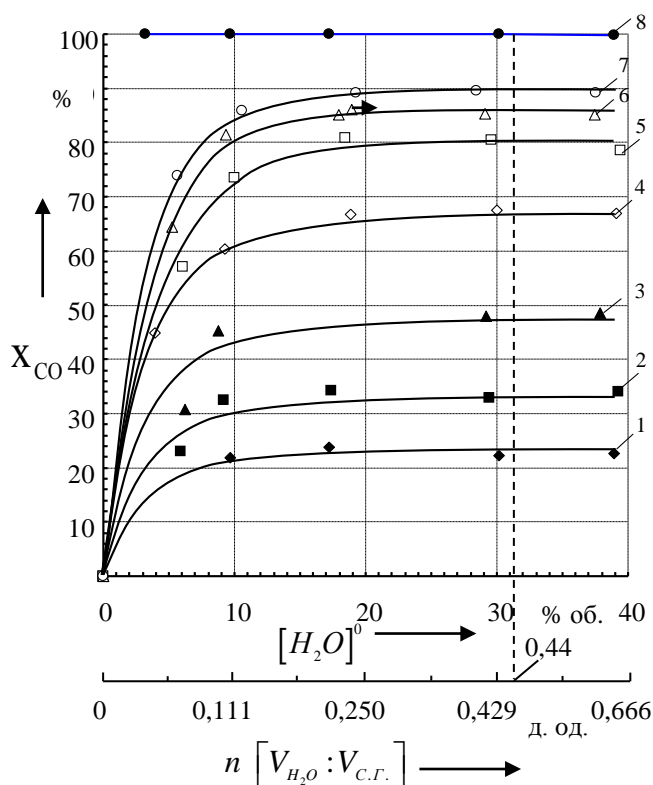


Рис. 5. Залежність ступеня перетворення СО від концентрації водяної пари (співвідношення водяної пари до сухого газу); $W = 12000 \text{ год}^{-1}$; $P = 0,15 \text{ МПа}$; газ на вході, об. д., % : $\text{CO} = 2,28$; $(\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2)$ – залишок; 1 – $110 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $120 \text{ }^\circ\text{C}$; 3 – $130 \text{ }^\circ\text{C}$; 4 – $140 \text{ }^\circ\text{C}$; 5 – $150 \text{ }^\circ\text{C}$; 6 – $160 \text{ }^\circ\text{C}$; 7 – $170 \text{ }^\circ\text{C}$; 8 – рівноважний ступінь перетворення СО (X_{CO}^*) при $170 \text{ }^\circ\text{C}$.

Δ – “зворотні” експериментальні точки після “зняття” залежності $X_{\text{CO}}(t_{\text{max}}) \rightarrow X_{\text{CO}}(t_{\text{min}})$.

концентрацій n_{CO} ($[\text{H}_2\text{O}] : [\text{CO}]$). При $n_{\text{CO}} < (1,7 : 1)$ [$n(V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{C.G.}}) < 0,05$] кінетичний порядок по воді близький до одиниці; зі збільшенням n_{CO} – зменшується; при $n_{\text{CO}} > (7 : 1)$ [$n(V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{C.G.}}) > 0,24$] – наближається до нуля (рис. 5);

б) кінетичний порядок по CO_2 має від’ємне значення (зі збільшенням $[\text{CO}_2]^0$ швидкість реакції зменшується (рис. 6)).

Ці дані та дані інших авторів щодо впливу СО (по першому порядку) та відсутності впливу H_2 на швидкість реакції (1) стали підґрунтям для наступної структури рівняння розрахунку швидкості реакції (1) r_{CO} , [моль СО/($\text{м}^3 \text{ кат} \cdot \text{с}$)]:

$$r_{\text{CO}} = k_o \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \left[\frac{b_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{K_p^{P,T}} \cdot b_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{(1 + b_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot (1 + b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2})^m} \right], \quad (2)$$

рення СО зменшується, більш відчутно в інтервалі менших концентрацій CO_2 у вихідному газі.

Аналогічні рисунку 6 залежності впливу CO_2 на ступінь перетворення СО одержані і для інших об’ємних швидкостей.

Так як всі інші параметри експерименту по впливу CO_2 залишалися незмінними, то такий же характер залежності від концентрації CO_2 у вихідній парогазовій суміші (рис. 6) буде мати і швидкість реакції конверсії СО.

У шостому розділі наведені аналіз і узагальнення результатів досліджень, рекомендації по технології низькотемпературного ступеня конверсії СО та результати техніко-економічної оцінки зниження витрат водяної пари на цьому ступені конверсії. Аналіз експериментальних даних по впливу концентрації водяної пари та діоксиду вуглецю у вихідному газі на ступінь перетворення оксиду вуглецю X_{CO} дає підстави стверджувати:

а) кінетичний порядок реакції по воді залежить від співвідношення

концентрацій n_{CO} ($[\text{H}_2\text{O}] : [\text{CO}]$). При $n_{\text{CO}} < (1,7 : 1)$ [$n(V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{C.G.}}) < 0,05$] кінетичний порядок по воді близький до одиниці; зі збільшенням n_{CO} – зменшується; при $n_{\text{CO}} > (7 : 1)$ [$n(V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{C.G.}}) > 0,24$] – наближається до нуля (рис. 5);

б) кінетичний порядок по CO_2 має від’ємне значення (зі збільшенням $[\text{CO}_2]^0$ швидкість реакції зменшується (рис. 6)).

Ці дані та дані інших авторів щодо впливу СО (по першому порядку) та відсутності впливу H_2 на швидкість реакції (1) стали підґрунтям для наступної структури рівняння розрахунку швидкості реакції (1) r_{CO} , [моль СО/($\text{м}^3 \text{ кат} \cdot \text{с}$)]:

Визначення невідомих рівняння (2) (κ_o , b_{H_2O} , b_{CO_2} , E , m) проводили шляхом зведення до мінімуму функції:

$$F = \sum_{i=1}^Z \left(r_{i,CO}^j - r_{i,CO}^{\kappa.P} \right)^2 \rightarrow 0, \quad (3)$$

де Z – число експериментів; $r_{i,CO}^j$ – швидкість реакції для параметрів експерименту ($\tau_i^{P,t}$, P_i^o , T_j), розрахована із експериментальних даних шляхом визначення похідної із залежностей $\Delta P_{CO} = f(\tau^{P,t})_{T_j, P_i^o}$; $r_{i,CO}^{\kappa.P}$ – швидкість реакції для тих же параметрів експерименту, розрахована за правою частиною рівняння (2).

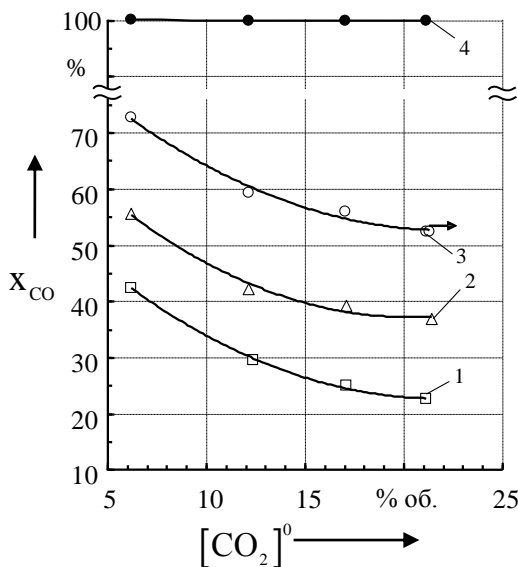


Рис. 6. Залежність ступеня перетворення CO від концентрації CO_2 у вихідному газі та температури; $N = 0,417$; $W = 16000 \text{ год}^{-1}$; $P = 0,15 \text{ МПа}$; газ на вході, % об.: $CO = 2,28$; $H_2O = 29,40$; $(CO_2 + N_2)$ – залишок:
1 – 150°C ; 2 – 160°C ; 3 – 170°C ;
4 – рівноважна ступінь перетворення CO при 170°C ; \circ – “зворотна” експериментальна точка після зняття залежності $X_{CO}(t_{\max}) \rightarrow X_{CO}(t_{\min})$ при даних $[CO_2]^0$.

визначення константи швидкості при даній температурі $S_{k(T_j)} \leq 0,07$.

На основі аналізу теоретичних і експериментальних досліджень рекомендовано знизити співвідношення водяної пари до сухого газу на вході в низькотемпературний конвертор з регламентного (АМ – 76) $n^{pez} = 0,44 : 1$ до $n = 0,385 : 1$. Для підтримання незмінним (порівняно з регламентними даними) ступеня перетворення CO запропоновано зменшити температуру входу в низькотемпературний конвертор на $\sim 5^\circ\text{C}$ на початку пробігу каталізатора та на $\sim 9^\circ\text{C}$ – у кінці його

За наведеним алгоритмом визначені кінетичні і адсорбційні константи рівняння (2) на каталізаторі К-СО, а саме: $\kappa_o = 1,62 \cdot 10^{12}$; уявна енергія активації $E = 69,1 \text{ кДж/моль}$; $m = 1,0 (0,99)$. Встановлені також функціональні залежності для розрахунку констант адсорбційної рівноваги b_{H_2O} та b_{CO} [1/МПа] для даної температури процесу. Запропоноване кінетичне рівняння, на наш погляд, задовільно описує експериментальні дані на каталізаторі К-СО (рис. 7).

Адекватність рівняння (2) експерименту характеризується такими показниками: максимальне відносне відхилення швидкості реакції в i -тій точці, визначеній за рівнянням (2), від швидкості реакції в цій i -тій точці, визначеній за експериментальними даними, не перевищує 36,6 %; середнє відносне відхилення для всього масиву експериментальних даних $\Delta(r_{i,CO}) / Sr \leq 11,6 \%$; середнє відносне квадратичне відхилення

пробігу.

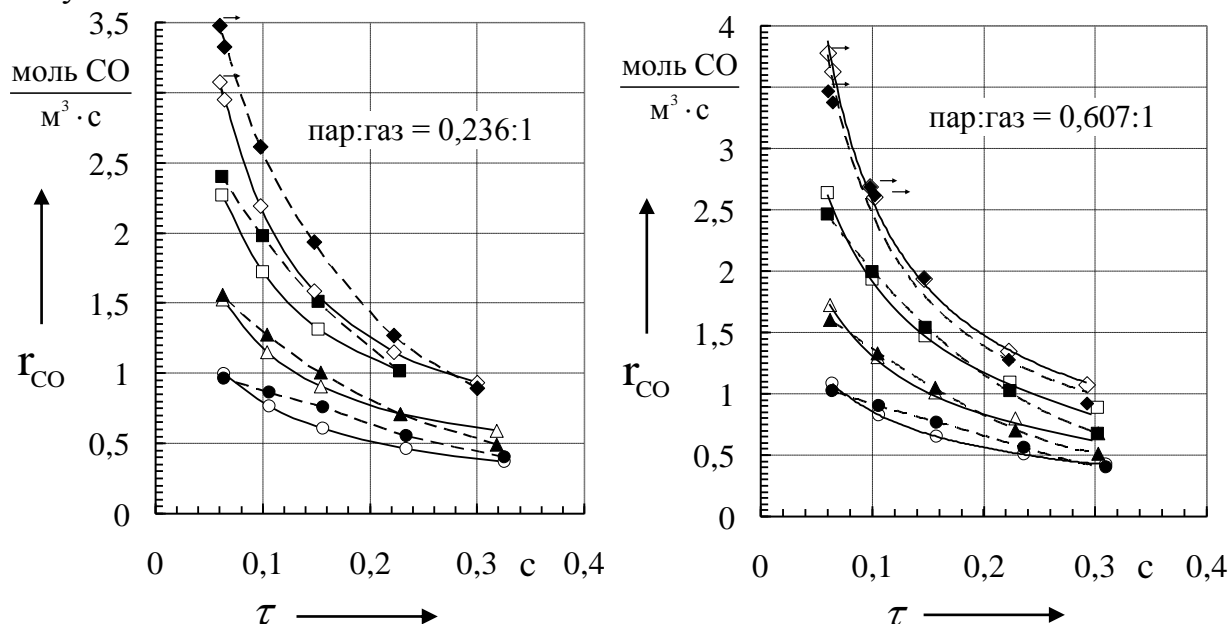


Рис. 7. Перевірка застосування кінетичного рівняння реакції конверсії СО до експериментальних даних; каталізатор К – СО; $P = 0,15$ МПа; газ на вході: $(\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2)$:
 ●, ▲, ■, ◆ – (---) – швидкість реакції, визначена за експериментальними даними;
 ○, △, □, ◇ – (—) – швидкість реакції, розрахована за кінетичним рівнянням;
 ●, ○ – 110°C ; ▲, △ – 120°C ; ■, □ – 130°C ; ◆, ◇ – 140°C .
 ◆, ◇ – “зворотні” експериментальні точки після зняття залежності $X_{\text{CO}}(t_{\text{max}}) \rightarrow X_{\text{CO}}(t_{\text{min}})$.

Розрахунками матеріальних та теплових балансів стадій конверсії CH_4 і СО для регламентних і запропонованих параметрів одержання конвертованого газу показано (табл. 1), що за рахунок зниження n буде заощаджено на низькотемпературному ступені конверсії СО 157,5 кг водяної пари / т NH_3 ; зважаючи на параметри входу парогазової суміші на низькотемпературну конверсію (табл. 1) – на 0,109 Гкал/т NH_3 . За ціною 70,6 грн. (ЗАТ “Сєверодонецьке об’єднання “Азот”) однієї Гкал водяної пари (котлів-утилізаторів виробництва аміаку) заощадження на цьому ступені конверсії СО в середньому за пробіг каталізатора становитиме 7,66 грн. / т NH_3 ; на продуктивність (АМ – 76) 450 тис. т/рік – близько 3,45 млн. грн./рік.

Таблиця 1

Регламентні та запропоновані параметри низькотемпературної конверсії СО
(у кінці пробігу каталізатора)

Параметри роботи	Низькотемпературна конверсія									$V_{\text{РПГ}}, \frac{\text{нм}^3}{\text{тNH}_3}$
	$\frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{с.г.}}}, \text{д.о.}$	$t_{\text{вих}}, ^\circ\text{C}$	Сухий газ на виході, % об.						$\Delta G_{\text{пари}}, \frac{\text{кг}}{\text{тNH}_3}$	
			CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	Ar		
За реглам. АМ-76	0,441	256	16,01	0,41	62,88	0,29	20,16	0,25	–	627,47
Запропоновано	0,385	247	16,01	0,41	62,87	0,29	20,16	0,26	157,5	627,61

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу удосконалення технології низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю шляхом зменшення витрат водяної пари на цьому ступені виробництва аміаку на основі встановлення термодинамічних і кінетичних закономірностей цієї реакції (останніх на мідь-цинк-алюмінієвому каталізаторі марки К-СО) в широкому діапазоні зміни співвідношення водяної пари до сухого газу.

1. Встановлена залежність мінімальної температури низькотемпературної конверсії СО від співвідношення водяної пари до сухого газу у вихідній суміші та тиску процесу: зі зниженням співвідношення пар : газ (n) (при даному тиску) мінімальна температура конверсії СО зменшується, з підвищенням тиску (при даному n) – збільшується.

2. Визначено вплив співвідношення водяної пари до сухого газу [$n (V_{H_2O} : V_{C.G.}) \leq 0,6 : 1$], інших параметрів на рівновагу реакції конверсії СО для технологічних режимів низькотемпературного ступеня: зі збільшенням n у вихідному газі рівноважний ступінь перетворення оксиду вуглецю X_{CO}^* збільшується. Найбільш суттєво цей вплив при $n \leq 0,3$. Подальше підвищення n практично не відбивається на X_{CO}^* . Зі збільшенням температури реакції X_{CO}^* зменшується. Вплив n більш значний при підвищених температурах ($t > 200^\circ\text{C}$). Зміна тиску процесу від 0,1 до 4,0 МПа практично не впливає на склад рівноважної суміші в усьому інтервалі зміни n .

3. Встановлено вплив концентрації водяної пари у вихідному газі на кінетичні закономірності реакції конверсії СО на каталізаторі К-СО. Визначено, що кінетичний порядок реакції по воді залежить від співвідношення концентрацій n_{CO} ($[H_2O] : [CO]$). При $n_{CO} < (1,7 : 1)$ [при співвідношенні пара : газ $n < 0,05$] кінетичний порядок по воді близький до одиниці; зі збільшенням n_{CO} – він зменшується; при $n_{CO} > (7 : 1)$ [$n > 0,24$] – наближається до нуля. На низькотемпературному ступені конверсії СО виробництва аміаку при $[H_2O]^0 > \sim 19\%$ об. ступінь перетворення СО, практично, не залежить від співвідношення водяної пари до сухого газу у вихідній суміші.

4. Визначено, що кінетичний порядок по CO_2 має від'ємне значення. Вплив CO_2 на каталізаторі К-СО більш значний в інтервалі концентрацій $[CO_2]^0 = 0 - 5,0\%$ об.

5. Розроблено кінетичне рівняння низькотемпературної конверсії СО. На мідь-цинк-алюмінієвому каталізаторі марки К-СО, визначені його кінетичні і адсорбційні константи. Адекватність рівняння експерименту: середнє відносне відхилення швидкості реакції в i -тій точці, визначеній за кінетичним рівнянням, від швидкості реакції в цій i -тій точці, визначеній за експериментальними даними не більше 11,6 %; середнє відносне квадратичне відхилення визначення константи швидкості при даній температурі $S_{k(T_j)} \leq 0,07$.

6. Запропоновані технологічні параметри низькотемпературної конверсії СО на каталізаторі К-СО зі зменшеними витратами водяної пари: оптимальне співвідношення водяної пари до сухого газу на вході в низькотемпературний конвертор –

$n = (0,385 - 0,40) : 1$, (регламентне $n = (0,43 - 0,54) : 1$). Для підтримання незмінним (порівняно з регламентним) ступеня перетворення СО рекомендовано зменшити температуру входу парогазової суміші в низькотемпературний конвертор на $\sim (5 - 9)^\circ\text{C}$ залежно від терміну пробігу каталізатора.

Техніко-економічна оцінка показала, що заощадження на низькотемпературному ступені конверсії СО в середньому за пробіг каталізатора становитиме 0,109 Гкал /т NH_3 (7,66 грн. / т NH_3).

7. Основні результати роботи передані ЗАТ “Сєвєродонецьке об’єднання “Азот” для розробки техніко-економічного обґрунтування впровадження у виробництві аміаку технології низькотемпературної конверсії СО зі зменшеними витратами водяної пари. Результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі при підготовці бакалаврів за напрямом 0916 – “Хімічна технологія та інженерія”; спеціалістів і магістрів за спеціальністю 091602 – “Хімічна технологія неорганічних речовин” у НТУ «ХП».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Лобойко В.О. Дослідження рівноваги системи $\text{CO-H}_2\text{O-CO}_2\text{-H}_2$ для параметрів низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю / І.М. Рищенко, В.О. Лобойко, І.О. Слабун, М.М. Ноздрачов // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье. Сб. научн. тр. ХГПУ. Вып. 6. В четырех частях. Ч.3. – Харьков: ХГПУ. – 1998. – С. 149 – 155.

Здобувач розрахував рівноважні концентрації та рівноважну ступінь перетворення СО залежно від співвідношення водяної пари до сухого газу та температури.

2. Лобойко В.А. Кинетика низкотемпературной конверсии оксида углерода парами воды. Влияние диоксида углерода / И.А. Слабун, В.А. Лобойко, Н.Н. Ноздрачев, И.М. Рыщенко // Вестник ХГПУ. – 1998. – Вып. 18. – С. 142 – 147.

Здобувач визначив вплив діоксида вуглецю на ступінь перетворення СО.

3. Лобойко В.О. Щодо мінімальної температури каталітичної конверсії оксиду вуглецю / В.О. Лобойко, І.О. Слабун, Д.М. Аскретков, М.М. Ноздрачов // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 2. – С. 90 – 92.

Здобувач визначив температури конденсації водяної пари парогазової суміші на вході в низькотемпературний конвертор залежно від тиску та співвідношення водяної пари до сухого газу.

4. Лобойко В.О. Кинетика пассивации та характеристики пористої структури низькотемпературного каталізатора конверсії оксиду вуглецю марки К-СО / І.О. Слабун, В.О. Лобойко, М.М. Ноздрачов, С.Е. Сівєрчук // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 6. – С. 136 – 141.

Здобувач визначив ступінь перетворення кисню суміші пасивації залежно від часу та температури пасивації.

5. Лобойко В.А. Восстановительная активация низкотемпературных катализаторов при кинетических исследованиях конверсии оксида углерода / И.А. Слабун, В.А. Лобойко, Н.Н. Ноздрачев, Л.М. Борисова // Вестник ХГПУ. – 1998. – Вып. 18. – С. 136 – 141.

Здобувач експериментально підтвердив доцільність використання попере-

дньо відновлених і запасивованих завантажок каталізатора для кінетичних досліджень.

6. Лобойко В.А. Об определении скорости реакции, проводимой в интегральном реакторе, при разработке ее кинетической модели / И.А. Слабун, В.А. Лобойко, Н.Н. Ноздрачѐв, И.М. Рыщенко, Д.В. Гужва // Компьютер: наука, техника, технология, образование, здоровье. Междунар. науч.-техн. конф., 3 – 5 мая 1994, г. Харьков: тезисы докладов. – Ч. 2. – Харьков, Мишкольц: ХГПУ. МУ. – 1994. – С. 91.

Здобувач розрахував швидкості реакції конверсії СО по регресійним рівнянням зміни парціального тиску СО від часу контактування.

7. Лобойко В.А. О влиянии паров воды на прямую реакцию конверсии оксида углерода на низкотемпературном катализаторе / В.А. Лобойко, Н.Н. Ноздрачѐв, И.А. Слабун, И.М. Рыщенко, В.В. Кутовой // „Розвиток технічн. хімії в Україні”. Міжн. наук.-техн. конф., 1 – 3 листопада 1995, м. Харків: Тези доповідів. – Харків. – 1995. – Вип. 1. – С. 63 – 64.

Здобувач визначив вплив водяної пари на ступінь перетворення СО за умови практичної відсутності зворотної реакції.

8. Лобойко В.А. Влияние диоксида углерода на скорость прямой реакции низкотемпературной конверсии оксида углерода парами воды / И.А. Слабун, Н.Н. Ноздрачѐв, В.А. Лобойко, Н.М. Дмитриев, Е.В. Беспалова // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье. Материалы междунар. науч.-техн. конф. 30 – 31 мая 1996 г. – Харьков, Мишкольц, Магдебург: ХГПУ, МУ, МТУ. – 1996. – Ч.1. – С. 161.

Здобувач визначив вплив концентрації діоксиду вуглецю в газі на вході в реактор на середню швидкість реакції конверсії СО на каталізаторі К-СО.

9. Лобойко В.А. Кинетика низкотемпературной конверсии оксида углерода и проблема снижения энергозатрат в производстве аммиака / И.А. Слабун, В.А. Лобойко, И.М. Рыщенко // Тезисы докл. I Укр. науч.-техн. конф. по катализу. 22 – 23 октября 1997 г. – Северодонецк: Химтехнология, 1997. – С. 20 – 21.

Здобувач розрахував швидкості реакції конверсії СО на каталізаторі К-СО при даних часу перебування, ін. параметрах і систематизував їх значення залежно від концентрацій H_2O і CO_2 у вихідному газі.

10. Лобойко В.А. Кинетика низкотемпературной конверсии оксида углерода и пути снижения себестоимости производства аммиака / И.А. Слабун, В.А. Лобойко // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии „Состояние и развитие производства химических продуктов”. Рефераты докладов и сообщений № 2. – М. – 1998. – С. 164.

Здобувач розрахував зниження собівартості аміаку із-за можливого зменшення співвідношення водяної пари до сухого газу на вході в низькотемпературний конвертор.

11. Лобойко В.А. Определение (без кинетического уравнения) кажущейся энергии активации реакции конверсии оксида углерода парами воды на медь-цинк-алюминиевом катализаторе / В.А. Лобойко, И.А. Слабун, Н.Н. Ноздрачѐв // V Междун. науч.-техн. конф. по катализу «Укркатализ – V». – Киев, 4 – 6 июля 2006. – С. 104 – 106.

Здобувач визначив уявну енергію активації реакції конверсії СО на каталізаторі К-СО.

12. Лобойко В.А. Структура кинетического уравнения низкотемпературной конверсии оксида углерода парами воды и значения его констант на катализаторе К-СО / В.А. Лобойко, И.А. Слабун, Н.Н. Ноздрачѳв, С.Е. Гусейнова // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин : Тези доповідей ІІІ Української наук.-техн. конф. з технології неорганічних речовин. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 20 – 22 вересня 2006. – С. 17.

Здобувачем розраховані значення адсорбційних констант кінетичного рівняння.

13. Лобойко В.О. Дослідження пасивації мідь-цинк-алюмінієвого катализатора конверсії оксиду вуглецю марки К-СО / І.О. Слабун, В.О. Лобойко, М.М. Ноздрачов, С.Е. Сіверчук // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: ІV Українськ. наук.-техн. конф. з технології неорган. речовин (з міжнародн. участю), 14 – 16 жовтня 2008: зб. матеріалів. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. – С. 184 – 185.

Здобувачем установлені параметри, які забезпечують пасивацію катализатора.

14. Лобойко В.О. Кінетика відновлення низькотемпературних катализаторів конверсії оксиду вуглецю марок К-СО та СНК – 2 / А.А. Жмілька, В.О. Лобойко, І.О. Слабун, М.М. Ноздрачов, В.А. Маршала // ІІ Міжн. (ІV Всеукраїнська) конф. студентів, аспірантів, молодих вчених з хімії та хімічної технології, 22 – 24 квітня 2009 р., м. Київ: Збірка тез доповідей. – Київ: НТУУ, 2009. – С. 42.

Здобувач дослідив кінетику відновлення катализатора марки К-СО.

15. Лобойко В.О. Кінетичне рівняння конверсії оксиду вуглецю водяною парою на низькотемпературному катализаторі К-СО / В.О. Лобойко, І.О. Слабун, В.О. Гужва, О.В. Терехов, М.М. Ноздрачов // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій: Міжнар. наук.-техн. конф., 27 – 28 травня 2010 р.: тези доповідей. – Харків: НТУ „ХПІ”, 2010. – С. 132 – 135.

Здобувачем визначені кінетичні і адсорбційні константи кінетичного рівняння та його адекватність експерименту.

АНОТАЦІЇ

Лобойко В. О. Конверсія оксиду вуглецю на мідь-цинк-алюмінієвому катализаторі при знижених співвідношеннях водяної пари до сухого газу. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2010.

Дисертацію присвячено удосконаленню технології низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю виробництва аміаку шляхом зниження співвідношення водяної пари до сухого газу (зниження витрат водяної пари) на цьому ступені переробки природного газу в синтез-газ.

Аналізом фазової рівноваги “вода – водяна пара” визначені мінімальні температури низькотемпературної конверсії СО залежно від співвідношення пара : сухий газ ($n = V_{H_2O} / V_{C.G.}$) і тиску процесу. Термодинамічними дослідженнями показано, що зі збільшенням співвідношення водяна пара : сухий газ у вихідній су-

міші рівноважний ступінь перетворення X_{CO}^* збільшується найбільш суттєво до $n \leq 0,3$. Вплив n у більш відчутний при підвищених температурах ($t > 200^\circ\text{C}$). При подальшому збільшенні n ($n > 0,3$) X_{CO}^* практично не змінюється.

В інтервалі співвідношень $n = (0,05 - 0,60) : 1$ досліджена кінетика конверсії CO на низькотемпературному мідь-цинк-алюмінієвому катализаторі марки К-СО. Розроблено кінетичне рівняння низькотемпературної конверсії CO, визначені його кінетичні і адсорбційні константи на катализаторі К-СО.

Запропоновані технологічні параметри низькотемпературної конверсії CO виробництва аміаку, які дозволяють заощадити на цьому ступені $\sim 0,109$ Гкал/т NH_3 .

Ключові слова: промисловий газ, конверсія, оксид вуглецю, водяна пара, співвідношення пара : газ, рівновага, кінетика, катализатор, технологія, аміак.

Лобойко В. А. Конверсия оксида углерода на медь-цинк-алюминиевом катализаторе при сниженных соотношениях водяного пара к сухому газу. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ.– Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2010.

Диссертация посвящена совершенствованию технологии низкотемпературной конверсии оксида углерода производства аммиака путём снижения соотношения водяного пара к сухому газу (снижения расхода пара) на этой ступени переработки природного газа в синтез-газ. Для определения оптимальных технологических параметров процесса и технологического расчета конвертора необходимы исследования термодинамики и кинетики реакции конверсии CO в широком интервале изменения соотношения пара к сухому газу (соотношения концентраций оксида углерода и воды) в парогазовой смеси на входе в низкотемпературный конвертор.

С целью максимального превращения CO реакцию конверсии оксида углерода водяным паром желательно проводить при возможно низких температурах. Однако минимальные температуры каталитической конверсии CO ограничиваются возможной конденсацией водяного пара парогазовой смеси. Анализом фазового равновесия “вода – водяной пар” определены минимальные температуры низкотемпературной конверсии CO в зависимости от соотношения пар : сухой газ ($n = V_{H_2O} / V_{C.G.}$) и давления процесса.

Установлено влияние соотношения пара к сухому газу, температуры, давления, концентраций CO, H_2 , CO_2 на равновесие реакции конверсии CO для параметров низкотемпературной ступени. Показано, что с увеличением n в исходной парогазовой смеси равновесная степень превращения оксида углерода X_{CO}^* повышается наиболее существенно до $n \leq 0,3$. Влияние n в большей степени ощутимо при повышенных температурах ($t > 200^\circ\text{C}$). Увеличение $n > 0,3$ практически не сказывается на X_{CO}^* . Изменение давления от 0,1 до 4,0 МПа практически не влияет на состав равновесной смеси во всём интервале изменения n (0,1 – 0,5).

В интервале соотношений пара к сухому газу $n = (0,05 - 0,60) : 1$ в условиях сводящих к минимуму протекание обратной реакции при постоянной концентрации СО в исходной парогазовой смеси изучена кинетика конверсии оксида углерода на низкотемпературном медь-цинк-алюминиевом катализаторе марки К-СО. Установлено, что кинетический порядок по воде изменяется от единицы до нуля (последнее при $n > 0,24$) в зависимости от соотношения пар : газ, а кинетический порядок по СО₂ имеет отрицательное значение.

Разработано кинетическое уравнение низкотемпературной конверсии СО на катализаторе К-СО, определены его кинетические и адсорбционные константы. Рекомендованы технологические параметры низкотемпературной конверсии СО производства аммиака, которые позволят сэкономить на этой ступени $\sim 0,109$ Гкал/т NH₃ или 7,66 грн./т NH₃ (по ценам ЗАО “Северодонецкое объединение “Азот”). Результаты исследований переданы ЗАО “Северодонецкое объединение “Азот” для разработки технико-экономического обоснования внедрения технологии низкотемпературной конверсии СО при сниженных соотношениях пар : газ на входе в низкотемпературный конвертор и использованы в учебном процессе НТУ “ХПИ”.

Ключевые слова: промышленный газ, конверсия, оксид углерода, водяной пар, соотношение пар : газ, равновесие, кинетика, катализатор, технология, аммиак.

Loboiko V.A. Carbon oxide conversion on copper-zinc-aluminium catalyst at low ratio water vapour : dry gas. – Manuscript.

Dissertation for scientific degree of candidate of technical sciences on the speciality 05.17.01 – Technology of inorganic substances – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, 2010.

Dissertation is devoted the improvement of technology of low temperature conversion of oxide of carbon of production of ammonia by the decline of correlation of aquatic pair to dry gas (cost of aquatic pair cutting) on this degree of processing of natural gas in synthesis-gas.

By the analysis of phase equilibrium «water – aquatic pair» the minimum temperatures of low temperature conversion of CO are certain depending on correlation pair: dry gas ($n = V_{H_2O} / V_{D.G.}$) and to pressure of process.

It is rotined thermodynamics researches that with the increase of correlation aquatic pair : dry gas in initial mixture is the equilibrium degree of transformation of X^*_{CO} increased most substantially to $n \leq 0,3$. Influence of n is more perceptible at enhanceable temperatures ($t > 200^\circ\text{C}$). At the subsequent increase of n ($n > 0,3$) of X^*_{CO} not changes practically.

In the interval of correlations of $n = (0,05 - 0,60) : 1$ investigational kinetics of conversion of CO on low temperature to copper-zinc-aluminium catalyst of brand К-СО. Kinetic equalization of low temperature conversion of CO is developed, certain him kinetic and adsorption constants on a catalyst К-СО.

The technological parameters of low temperature conversion of CO are offered productions of ammonia, which allow to economize on this degree $\sim 0,109$ Gcal/t NH₃.

Keywords: industrial gas, conversion, oxide of carbon, aquatic pair, correlation: gas, equilibrium, kinetics, catalyst, technology, ammonia.



Відповідальний за випуск
доцент кафедри хімічної технології неорганічних
речовин, каталізу та екології НТУ "ХПІ"
Юрченко О.П.

Підписано до друку 11.10.2010 р. Формат 60×90 1/16.
Папір офсетн. Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman.
Умовн. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим. Замовлення № 028398

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16
