

**Товажнянський Л.Л.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Лобойко В.О.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Кобзєв О.В.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Сінческул О.Л.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

## ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ВПЛИВУ ЗМІНИ КОНЦЕНТРАЦІЇ CO<sub>2</sub> НА РІВНОВАГУ РЕАКЦІЇ ДВОСТУПЕНЕВОЇ КОНВЕРСІЇ CO З ВОДЯНОЮ ПАРОЮ І КІНЦЕВИЙ ВМІСТ CO В КОНВЕРТОВАНОМУ ГАЗІ

Водень та його суміші широко використовуються у виробництвах великої кількості важливих хімічних продуктів. Основним сировинним компонентом для промислового отримання водню та його сумішей є природний газ, висока вартість та дефіцит якого в Україні спонукає переходити на альтернативні технології отримання водню або удосконалювати наявні виробництва з метою скорочення споживання природного газу та більш раціонального його використання.

У сучасних агрегатах синтезу аміаку після двоступеневої конверсії CO з водяною парою в конвертованому газі залишається 0,45–0,5% об. оксиду вуглецю (II), який у подальшому подається на каталітичне очищення з використанням водню. Тому зменшення вмісту оксиду вуглецю (II) в конвертованому газі спричинить зниження витрати водню на очищення. Крім того, в разі проведення проміжного очищення від оксиду вуглецю (IV) між першим і другим ступенями конверсії матиме місце отримання додаткової кількості водню і зменшення витрати природного газу, що спричинить певний економічний ефект.

На основі кінетичних досліджень реакції конверсії оксиду вуглецю (II) з водяною парою проаналізовано вплив оксиду вуглецю (IV) на рівноважний ступінь перетворення CO і його рівноважну концентрацію залежно від температури і вмісту CO<sub>2</sub> в реакційній суміші, що подається на другий низькотемпературний ступінь конверсії оксиду вуглецю (II). Також показано вплив зміни співвідношення водяної пари до сухого газу на показники, що впливають на повноту окиснення CO.

Результати проведеного всебічного аналізу та розрахунків дозволили запропонувати один із варіантів проведення двоступеневої конверсії оксиду вуглецю (II) з проміжним очищенням від оксиду вуглецю (IV), що дає змогу підвищити ступінь конверсії CO, отримати додаткову кількість водню для синтезу аміаку і зменшити витрату природного газу.

**Ключові слова:** оксид вуглецю (II), конверсія, оксид вуглецю (IV), вплив, пара : сухий газ, співвідношення, схема принципова.

**Постановка проблеми.** Водень та водневі суміші поширені у процесах отримання великого асортименту хімічних продуктів. Вони використовуються в багатотоннажних виробництвах аміаку, метанолу, вищих спиртів та інших продуктів, тому від розробки економічних способів їх отримання залежить подальший прогрес хімічної, нафтохімічної, металургійної та інших галузей промисловості.

Як сировина у виробництвах водню та водневих сумішей, у тому числі для синтезу аміаку

і метанолу, в Україні використовується природний газ, основним компонентом якого є метан, на основі якого здійснюється каталітична конверсія різними окиснювачами з отриманням H<sub>2</sub> і CO та подальшою каталітичною двоступеневою конверсією оксиду вуглецю (II) з водяною парою. Ці методи одержання водню і відновлювальних газів у виробництвах аміаку та метанолу на цей час є найбільш оптимальними. При цьому питома вага природного газу становить майже 80%. Двоступенева каталітична конверсія оксиду вуглецю є

одним із найважливіших ланцюгів в інтегрованих технологіях зв'язаного азоту і особливо в багатотоннажному виробництві аміаку продуктивністю 1420 т  $\text{NH}_3$  на добу.

Після двоступеневої конверсії СО з водяною парою в конвертованому газі залишається 0,45–0,5% об. оксиду вуглецю (II), який підлягає каталітичному очищенню з використанням водню. Тому зменшення вмісту СО на 0,1% об. знижує на 10% витрату водню, що спричиняє підвищення продуктивності за аміаком на 0,7–1,0 % [1; 2]. Крім того, проміжне очищення від  $\text{CO}_2$  між першим та другим ступенем конверсії СО дасть змогу додатково отримати водень і знизити витрати природного газу на 11  $\text{nm}^3$  на тонну аміаку для одного агрегату, або на 5,156 млн  $\text{nm}^3$  на рік.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У сучасних агрегатах синтезу аміаку кількість оксиду вуглецю (IV) в газі, що подається після конверсії метану на каталітичну двоступеневу конверсію СО з водяною парою, коливається в межах 7–12% об. Крім того, в результаті першої середньотемпературної стадії конверсії СО з  $\text{H}_2\text{O}$  додатково утворюється  $\text{CO}_2$  і його кількість сягає майже 15% об. перед тим, як конвертований газ спрямовується на другий низькотемпературний ступінь конверсії СО, і лише після цього подається на очищення від СО і  $\text{CO}_2$  перед синтезом аміаку.

За вказаною схемою не досягається ефективний результат процесу, оскільки в конвертованому газі після другого низькотемпературного ступеня залишається СО в кількості 0,45% об. [3], який необхідно видалити каталітичним очищенням, бо ця сполука є отрутою для каталізатора синтезу аміаку. Рішенням проблеми може стати доконверсія парогазової суміші з вказаним вмістом СО, що дасть змогу отримати додатково водень для синтезу аміаку. За умови продуктивності колони синтезу 1450 т  $\text{NH}_3$  на добу економія природного газу може становити близько 5,1 млн  $\text{nm}^3$ /рік.

На основі раніше проведених у НТУ «ХП» всебічних кінетичних досліджень [4; 5] було встановлено, що швидкість реакції конверсії СО з  $\text{H}_2\text{O}$  гальмується вуглекислим газом ( $\text{CO}_2$ ), який є продуктом реакції. На основі цих досліджень запропоновано кінетичне рівняння для визначення швидкості реакції з урахуванням дії  $\text{CO}_2$ .

Оскільки після першого середньотемпературного ступеня конверсії СО кількість  $\text{CO}_2$  в парогазовій суміші збільшується до 15% об., що, своєю чергою, приводить до зменшення рівноважного ступеня перетворення та знижує ступінь конверсії

оксиду вуглецю (II) з водяною парою, як наслідок, в результаті неповного перебігу реакції зменшується концентрація водню.

**Постановка завдання.** З метою оптимізації і вдосконалення цієї інтегрованої високопродуктивної стадії виробництва водню для синтезу аміаку становить інтерес проведення конверсії СО з проміжним очищенням частково конвертованого газу від  $\text{CO}_2$  між першим і другим ступенями конверсії СО. Для цього необхідно отримати, насамперед, теоретичні залежності, які визначають характер впливу  $\text{CO}_2$ , перш за все, на рівноважний (теоретичний) ступінь перетворення СО і його рівноважну концентрацію залежно від температури конверсії і вмісту  $\text{CO}_2$  в суміші, що подається на другий ступінь конверсії СО. Крім цього, необхідно розрахувати зміну співвідношення водяна пара : сухий газ на показники, що впливають на повноту окиснення СО водяною парою у цьому процесі.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** У зв'язку з цим нами було розраховано вплив на рівноважний (теоретичний) вихід продуктів реакції (ступінь конверсії)  $X_p$  і рівноважний залишок оксиду вуглецю (II) в конвертованому газі після другого ступеня конверсії СО при різних температурах, співвідношеннях водяна пара : сухий газ і зміні концентрації  $\text{CO}_2$  в початковій суміші, що подається на низькотемпературну конверсію СО. У розрахунках був використаний склад промислового газу, в якому змінювався вміст  $\text{CO}_2$  від 0 до 20% об. завдяки розбавленню газової суміші азотом. Газ мав такий склад, % об.: СО – 3,3;  $\text{CO}_2$  – 15,1;  $\text{H}_2$  – 60,47;  $\text{N}_2$  + інерти – 21,13, при цьому температурний діапазон знаходився в межах 150–230 °С, а співвідношення водяна пара : сухий газ змінювалося від 0,3 до 0,439.

Розрахунок ступенів перетворення і відповідних їм концентрацій залишкового вмісту СО був проведений для різних складів газів (рис. 1). Аналіз отриманих розрахункових даних свідчить про те, що в разі збільшення вмісту  $\text{CO}_2$  в початковому газі від 0 до 20% об. рівноважний ступінь перетворення ( $X_p$ ) оксиду вуглецю (II) зменшується при всіх температурах, тоді як рівноважний вміст СО, навпаки, зростає. Наприклад, при температурі 230 °С, яка відповідає промисловим умовам низькотемпературної конверсії СО, співвідношенні водяна пара : сухий газ 0,439 і вмісті  $\text{CO}_2$  в газовій суміші 20% об., залишкова рівноважна концентрація СО в конвертованому газі становить 0,2%, тоді як за умови вмісту 0%  $\text{CO}_2$  вона дорівнює 0,03%, тобто практично на порядок менше,

і така тенденція спостерігається при всіх температурах і співвідношеннях водяна пара : сухий газ (рис. 2). Що стосується рівноважного ступеня перетворення CO, то він, навпаки, зростає з 91,5 до 99%.

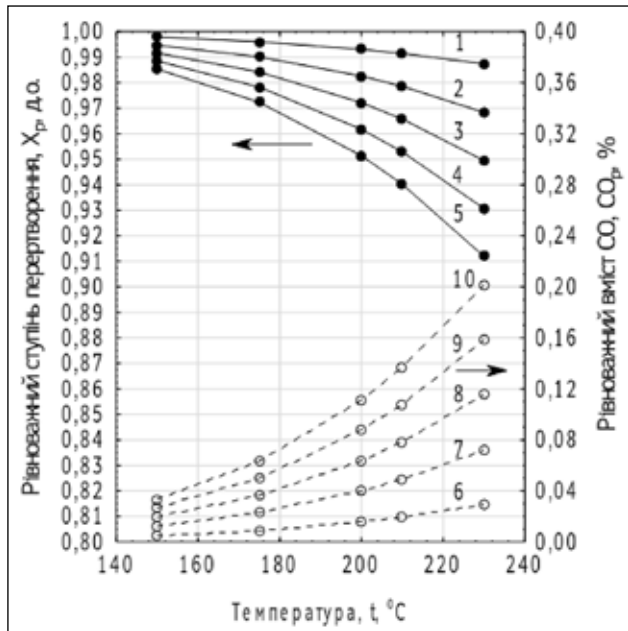


Рис. 1. Рівноважний ступінь перетворення ( $X_p$ ) і залишковий вміст ( $CO_p$ ) залежно від температури при співвідношенні водяна пара : сухий газ 0,439 і концентрації  $CO_2$  в початковому газі, % об.: 1, 6 – 0; 2, 7 – 5,0; 3, 8 – 10,0; 4, 9 – 15,0; 5, 10 – 20,0

Таблиця 1

Вплив концентрації  $CO_2$  на ступінь перетворення ( $X$ ) на катализаторі НТК-4+0,5 % RNa;  $W=5000 \text{ год}^{-1}$ ;  $n/\Gamma=0,439$

Концентрація $CO_2$ , % об.	Ступінь перетворення ( $X$ , % об.) при температурах, °C		
	150	200	230
5	65,4	87,1	91,7
15	53,8	76,7	82,2
20	42,7	69,6	73,9

Це свідчить про те, що наявність у конвертованому газі оксиду вуглецю (IV) на вході до другого ступеня конверсії CO дуже впливає на кінцевий вміст CO при виході газової суміші із реактора і на ступінь перетворення CO і, як наслідок, зменшує кількість водню в конвертованому газі. Із наведених експериментальних даних (табл. 1) видно, що з підвищенням концентрації  $CO_2$  в початковому газі від 5 до 20% об. ступінь перетворення оксиду вуглецю зменшується при одному і тому самому часі контактування для всіх температур, що вказує на гальмуючу дію  $CO_2$ . Чим нижчою є

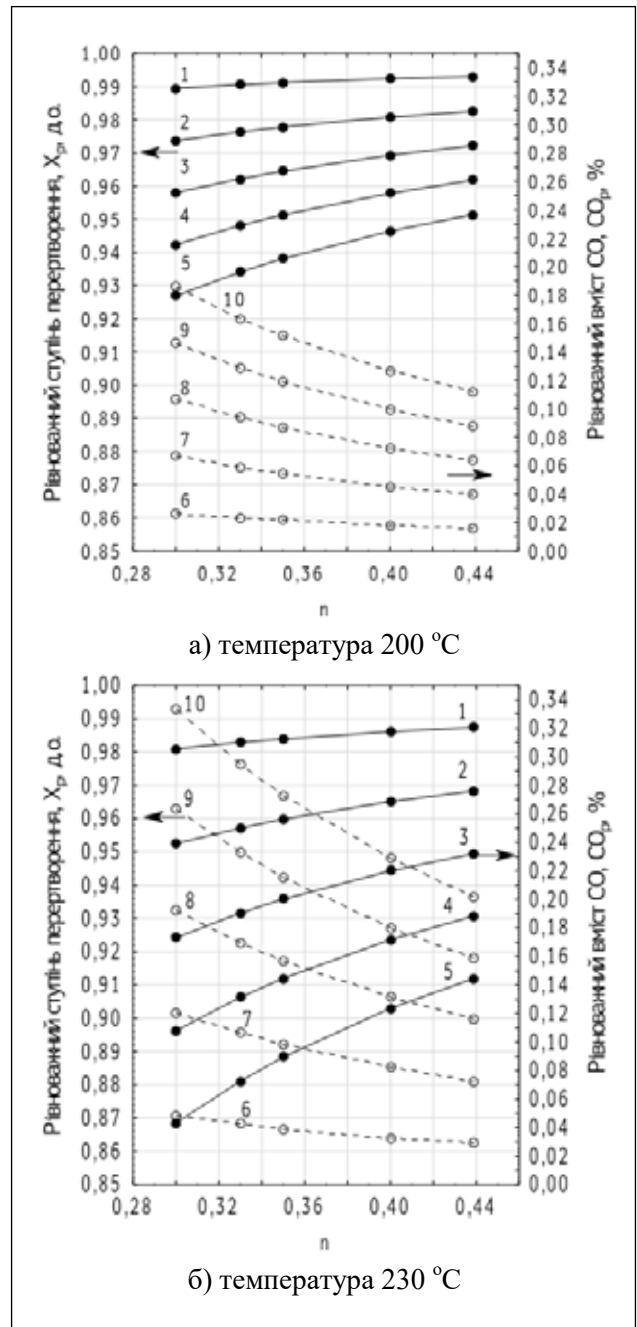


Рис. 2. Залежність рівноважного ступеня перетворення ( $X_p$ ), залишкового вмісту CO ( $CO_p$ ) залежно від співвідношення водяна пара : сухий газ ( $n$ ) і концентрації  $CO_2$  в початковому газі, %: 1, 6 – 0; 2, 7 – 5,0; 3, 8 – 10,0; 4, 9 – 15,0; 5, 10 – 20,0

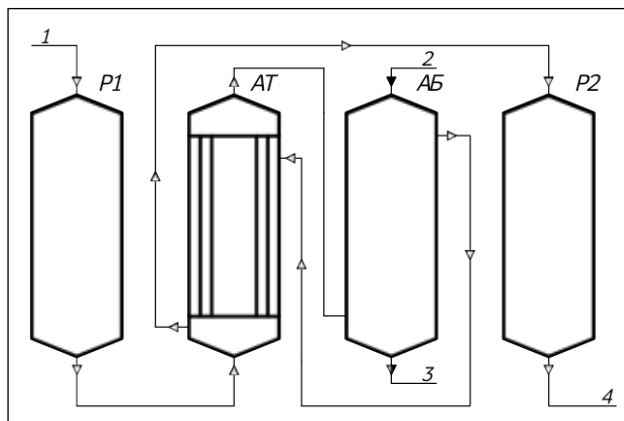
температура, тим це гальмування помітніше. Але з підвищенням температури гальмуюча дія  $CO_2$  зменшується, про що свідчить і різниця у ступені перетворення CO, який при 200 і 230 °C становить у середньому 4–6%.

Таким чином, результати розрахунків показують можливість проведення двоступеневої конверсії CO з проміжним очищенням від  $CO_2$  між першим і другим ступенями конверсії, що дасть

зможу проводити реакцію більш повно, підвищити поточний ступінь перетворення і отримати додаткову кількість водню, необхідного для синтезу аміаку, а це буде впливати на зменшення витрат природного газу. Одночасно внаслідок зменшення в конвертованому газі залишкового вмісту СО удосконалюється подальше очищення газу від СО і залишків  $\text{CO}_2$  шляхом зменшення втрат водню на їх метанування.

Згідно із запропонованою схемою (рис. 3) одного з варіантів, встановлена мета досягається тим, що парогазова суміш після конвертора першого ступеня охолоджується в теплообміннику і подається до абсорбера задля очищення від  $\text{CO}_2$ . Після цього конвертований газ знову спрямовується у теплообмінник, де його температура підвищується приблизно до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  і далі подається до низькотемпературного конвертора другого ступеня, де на низькотемпературному катализаторі конвертується залишкова кількість СО. Проведеними попередніми дослідженнями при атмосферному тиску на газі, який не містить  $\text{CO}_2$ , було показано, що залишковий вміст оксиду вуглецю (II) після низькотемпературної конверсії становить 0,015% об.

**Висновки.** У роботі наведені теоретичні розрахунки рівноважного ступеня перетворення і залишкового вмісту оксиду вуглецю (II) в конвер-



**Рис. 3.** Схема двоступеневої конверсії СО з проміжним очищенням від  $\text{CO}_2$ : *AB* – абсорбер; *AT* – теплообмінник; *P1* – конвертор СО I ступеня; *P2* – конвертор СО II ступеня; *1* – парогазова суміш після конверсії метану; *2* – поглинач  $\text{CO}_2$ ; *3* – відпрацьований поглинач; *4* – конвертований газ на очищення від  $\text{CO}_2$

тованому газі після першого ступеня конверсії СО залежно від вмісту в ньому  $\text{CO}_2$  перед подачею до конвертора другого ступеня. Показана можливість підвищення ступеня конверсії СО з проміжним очищенням від  $\text{CO}_2$  між першим і другим ступенями, що дасть змогу додатково отримати водень для синтезу аміаку і зменшить витрату природного газу.

#### Список літератури:

1. Очистка технологических газов. Изд. 2-е., перераб. и доп. / Семенова Т.А. и др. ; под ред. Т.А. Семеновой. Москва : Химия, 1977. 488 с.
2. Производство аммиака : производственно-практическое издание / Семенов В.П. и др. ; под ред. В.П. Семенова. Москва : Химия, 1985. 368 с.
3. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка природного и технологических газов. Синтез аммиака. Компрессорные установки агрегатов синтеза аммиака. Принципы автоматизации производства аммиака. Основные химико-технологические расчеты. Теплоэнергетика. Изд. 2-е перераб. / под ред. Е.Я. Мельникова. Москва : Химия, 1986. 512 с.
4. Кинетика гетерогенно-каталитических процессов под давлением / Звягинцев Г.Л. и др.; под ред. В.И. Атрощенко. Харьков : Вища шк., 1974. 169 с.
5. Атрощенко В.И., Лобойко А.Я. Определение порядка реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  по компонентам при 40 ат. *Известия вузов. «Химия и химическая технология»*. 1971. Т. XIV. Вып. 6. С. 957–959.

#### Tovazhnyansky L.L., Loboiko V.O., Kobziev O.V., Sincheskul O.L. THEORETICAL SUBSTANTIATION OF $\text{CO}_2$ CONCENTRATION INFLUENCE ON EQUILIBRIUM OF CO SHIFT CONVERSION REACTION AND ON CO CONCENTRATION IN AN EXCURRENT MIXTURE

*Hydrogen and its mixtures are widely used in productions of a large number of important chemical products. Natural gas is the main raw material for hydrogen and its mixtures industrial production. Its shortage in Ukraine and high cost leads to use alternative hydrogen technologies or to improve existing flow charts in order to reduce natural gas consumption and to increase the efficiency of the technology.*

*Modern ammonia synthesis units allow to obtain 0.45–0.5% vol of CO in outlet gas mixture after CO shift conversion. Such content is much higher than CO maximum permissible concentration and doesn't allow to throw exhaust gases in atmosphere. In this case all industrial technologies contain catalytic purification stage that allows to decrease carbon monoxide concentration up to permissible level.*

*Therefore, reducing CO content in the converted gas will cause a reduction in hydrogen consumption. An additional amount of hydrogen can be produced in case of intermediate purification of carbon monoxide between high temperature and low temperature conversions. It leads to a certain economic effect related to a final ammonia price.*

*An influence of CO<sub>2</sub> content on equilibrium CO conversion rate and equilibrium CO concentration depending on temperature and CO<sub>2</sub> content in the reaction mixture was analyzed on the basis of kinetic research. The effect of influence of changing steam/dry gas ratio in CO oxidation is also shown.*

*The results of comprehensive analysis and calculations made it possible to propose one of the variants of CO shift conversion with intermediate purification of carbon monoxide (IV) between high temperature and low temperature conversions. It allows to increase the CO conversion rate, produce additional hydrogen for ammonia synthesis and reduce natural gas consumption.*

**Key words:** carbon monoxide, conversion, influence, steam/dry gas, ratio, flow chart.