

Л. А. АКУЛОВ

**УСТАНОВКИ  
ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ  
ГАЗОВЫХ  
СМЕСЕЙ**

М 404 352

М 404 352



ЛЕНИНГРАД «МАШИНОСТРОЕНИЕ»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ 1983

М В Т У  
им. Н. С. Баранова  
БИБЛИОТЕКА

Рецензент Л. А. Михайлова

Акулов Л. А.

А44 Установки для разделения газовых смесей. — Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1983. 215 с., ил.  
80 коп.

В книге приводятся описание схем промышленных установок для криогенного разделения конвертированного и коксового газов, установок для криогенной очистки и разделения водородосодержащих газов, для низкотемпературного извлечения гелия из природных и попутных нефтяных газов и разделения отдувочных газов аммиачных производств. Приведены основы расчета процессов низкотемпературного разделения газовых смесей.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников, занимающихся вопросами низкотемпературного разделения газовых смесей.

А 2383050000-833 КБ-8-019-82  
038(01)-83

ББК 31.392  
6П2.28

© Издательство «Машиностроение», 1983 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Последние десятилетия характеризуются интенсивным развитием криогенной техники и широким применением ее в различных отраслях народного хозяйства. Одним из главных направлений применения криогенной техники в промышленности является низкотемпературное разделение воздуха и ряда газовых смесей.

При разделении воздуха методами криогенной техники из него извлекают кислород, азот, аргон, неон, криптон и ксенон. По производству продуктов разделения воздуха СССР занимает одно из первых мест в мире.

Наряду с воздухоразделительными установками эксплуатируется большое количество установок, в которых с помощью криогенной техники разделяются такие газовые смеси, как конвертированный и коксовый газы, газы крекинга и пиролиза, природные и попутные нефтяные газы. В этих случаях производится низкотемпературное выделение таких ценных для промышленности продуктов, как азотоводородная смесь, водород, окись углерода, гелий и некоторые другие газы.

В ближайшие годы намечается дальнейшее ускорение строительства газоперерабатывающих заводов с комплексным использованием нефтяного и природного газов, с получением из них конденсата, гелия и других ценных и необходимых для промышленности компонентов, предусматриваются дальнейший рост использования кислорода в металлургической промышленности и создание для этих целей мощных кислородных установок, создание и освоение выпуска оборудования и аппаратуры для новых технологических процессов, позволяющих значительно интенсифицировать производство в химической промышленности, ускорение работ по использованию принципа сверхпроводимости при создании сверхпроводящих электромеханических систем и т. д. Решение большинства из этих задач в значительной степени связано с разработкой и производством новых высокоэффективных воздухо- и газоразделительных установок, в которых процессы разделения газовых смесей осуществляются при криогенных температурах и которые предназначены для получения криопродуктов в газообразном и жидком виде.

В СССР и за рубежом созданы и эксплуатируются крупные агрегаты, предназначенные для низкотемпературного разделения газовых смесей. Эти установки представляют собой сложные инженерные сооружения, перерабатывающие от нескольких тысяч до десятков и даже сотен тысяч в час исходной смеси. Криогенные воздухо- и газоразделительные установки являются весьма энергоемкими, поэтому первосте-

пенное значение приобретают вопросы разработки и создания установок, отличающихся высокими технико-экономическими показателями.

Вопросам теории и расчета воздуходелительной техники посвящено значительное число работ [33, 46, 64]. В то же время аналогичная литература по вопросам криогенного разделения других газовых смесей в последние годы почти не издавалась. В ряде работ, посвященных разделению газовых смесей, авторы наряду с другими установками рассматривают и установки для криогенного разделения газовых смесей, но, как правило, этим вопросам отводится незначительное место. В связи с этим целесообразно обобщить и систематизировать основные вопросы, посвященные общим принципам построения технологических схем криогенных газоразделительных установок и основным процессам разделения газовых смесей, в одной работе.

В настоящей книге сделана попытка рассмотреть основы построения технологических схем установок для криогенного разделения сложных газовых смесей. Приведены методы расчета основных процессов, применяемых в аппаратах криогенных установок, и кратко изложены вопросы определения теплофизических свойств газовых смесей.

Все замечания и пожелания по книге просим высылать по адресу: 191065, Ленинград, Д-65, ул. Дзержинского, 10, ЛО издательства «Машиностроение».

## Глава I

### ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ И ОСНОВЫ РАСЧЕТА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ

При расчете криогенных установок разделения газовых смесей приходится рассчитывать отдельные термодинамические процессы, такие как сжатие многокомпонентных смесей, дросселирование, нагревание и охлаждение смесей при частичной и полной конденсации или испарении и другие, составлять и рассчитывать материальные и энергетические балансы как отдельных аппаратов, так и всей установки в целом.

Для проведения этих расчетов, а также последующих тепловых и конструктивных расчетов отдельных аппаратов необходимо располагать теплофизическими свойствами как отдельных компонентов газовых смесей, так и смесей в целом.

#### 1. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВ И ИХ СМЕСЕЙ

В настоящее время практически для всех газов, используемых в криогенной технике, построены термодинамические диаграммы [64, 77, 87], позволяющие с достаточной точностью проводить расчеты основных термодинамических процессов. Кроме того, в последние годы в результате работ ряда исследователей в СССР и за рубежом для большинства технически важных криопродуктов были составлены уравнения состояния, справедливые для широкого диапазона температур и давлений, на основании которых были рассчитаны подробные таблицы значений термодинамических свойств. Эти данные в своем большинстве хорошо согласуются с наиболее надежными экспериментальными данными по теплофизическим свойствам криопродуктов, что является подтверждением высокой точности использованных для их расчета аналитических зависимостей  $p - V - T$ . Из этих работ прежде всего необходимо отметить справочные данные по свойствам четырех технически важных криопродуктов: воздуха, азота, кислорода и аргона [12, 13], в которых наряду с термическими и калорическими величинами приводятся и подробные таблицы коэффициентов переноса. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона приведены в [61], двуокиси углерода — в [14], метана — в [25], этилена — в [44], гелия — в [129], природных газов — в [52]. Кроме того, данные по основным физическим свойствам криопродуктов для тех диапазонов и температур,

где они наиболее часто применяются, приведены в [11, 64, 74, 77, 82, 87, 106] и других работах.

Наряду с этим предпринимались попытки составления уравнения состояния для смесей, и в первую очередь углеводородов. Возможность составления такого уравнения основывается на закономерности изменения свойств углеводородов в пределах одного гомологического ряда, а также углеводородов некоторых соседних рядов. Так как такое уравнение должно описывать и свойства чистых веществ, и свойства смесей этих веществ, то вполне естественно, что в качестве объекта применения были избраны уравнения состояния, хорошо описывающие поведение чистых веществ как в области пара, так и в области жидкости.

Из таких уравнений наиболее теоретически обоснованным является уравнение состояния в вириальной форме, которое можно записать в следующем виде:

$$pv = RT(1 + B/v + C/v^2 + D/v^3 + \dots), \quad (1)$$

где  $B, C, D, \dots$  — второй, третий, четвертый и т. д. вириальные коэффициенты.

Вириальные коэффициенты являются функцией температуры, а для смесей — и состава смеси. Для сравнительно низких давлений (меньше  $0,5p_{кр}$ ) обычно ограничиваются вторым вириальным коэффициентом, при котором уравнение (1) приводится к виду  $pv = RT(1 + B/v)$ . Значения  $B$  для многих газов табулированы и выражены в виде полиномов  $B = f(T)$ . Учет третьего вириального коэффициента  $C$  позволяет с помощью уравнения (1) получить удовлетворительные результаты вплоть до  $p_{кр}$  (при  $T > T_{кр}$ ). Однако несмотря на то, что вириальное уравнение состояния реальных газов является единственным теоретически обоснованным уравнением, оно не находит достаточно широкого применения из-за ограниченности пределов его применимости. Как показано в работе [100], оно может быть использовано лишь для умеренных значений плотности, не превышающих  $0,75\rho_{кр}$ , если выражение заканчивается после третьего вириального коэффициента. Так как до настоящего времени вириальные коэффициенты выше третьего еще мало изучены, то использование вириальных уравнений обычно ограничено областью паровой фазы.

Для определения  $p - V - T$  данных при плотностях выше  $\rho_{кр}$  до  $1,8\rho_{кр}$  для неполярных газов и жидкостей может быть использовано уравнение Бенедикта — Вебба — Рубина (БВР). Уравнение состояния БВР является достаточно сложным, так как оно включает восемь параметров, которые являются числовыми коэффициентами для индивидуальных веществ и функциями состава для смесей. Это уравнение имеет следующий вид:

$$p = RTd + (B_0RT - A_0 - C_0T^{-2})d^2 + (bRT - a)d^3 + acd^6 + cd^3T^{-2} [(1 + \gamma d^2) \exp(-\gamma d^2)], \quad (2)$$

где  $d$  — молярная плотность, моль/л;  $R$  — универсальная газовая постоянная, а значения параметров  $B_0, A_0, C_0, b, a, c, \alpha$  и  $\gamma$  для смеси определяются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} B_0 &= \sum x_i B_{0i}; & A_0 &= [\sum (x_i A_{0i}^{0,5})]^2; \\ C_0 &= \sum (x_i C_{0i}^{0,5})^2; & a &= [\sum (x_i a_i^{1/3})]^3; \\ b &= \sum (x_i b_i^{1/3})^3; & c &= \sum (x_i c_i^{1/3})^3; \\ \alpha &= \sum (x_i \alpha_i^{1/3})^3; & \gamma &= \sum (x_i \gamma_i^{0,5})^2. \end{aligned}$$

В вышеприведенных уравнениях значения величин с индексом  $i$  являются числовыми коэффициентами для чистых компонентов, а значения  $x_i$  представляют собой молярные доли компонентов в смеси.

Уравнение (2) позволяет достаточно точно определять параметры углеводородных смесей в широком интервале температур и давлений. Для большинства углеводородов значения параметров, входящих в уравнение (2), табулированы и приводятся в работе [34]. Однако для области достаточно низких температур уравнение БВР является непригодным. Оно не обеспечивает также достаточной точности, если в смеси содержится значительное количество неуглеводородов. Для улучшения применимости этого уравнения рядом авторов было предложено множество видоизмененных форм уравнения БВР, например в работе [100]. В большинстве случаев применение таких видоизмененных уравнений ограничено условиями решения отдельных специфических задач.

Из других уравнений, применяемых для расчета термодинамических свойств смесей, необходимо отметить уравнение Редлиха — Квонга (РК) [133], которое является одним из лучших обобщенных уравнений состояния и благодаря своей простоте нашло широкое применение в расчетах фазового равновесия и калорических величин многокомпонентных смесей. Уравнение в оригинальном виде записывается в форме

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0,5}v(v+b)} \quad (3)$$

Здесь  $a, b$  — коэффициенты, которые для чистых компонентов определяются по следующим зависимостям:

$$a = \Omega_a R^2 T_{кр}^{2,5} / p_{кр}; \quad b = \Omega_b RT_{кр} / p_{кр},$$

где постоянные  $\Omega_a$  и  $\Omega_b$  для универсальных форм уравнения РК имеют значения 0,4278 и 0,0867.

Для смесей значения коэффициентов  $a$  и  $b$  могут быть вычислены по зависимостям, приведенным в работе [78], согласно которым

$$a_{см} = [\sum a_i^{0,5} y_i]^2; \quad b_{см} = \sum y_i b_i$$

где  $y_i$  — молярная доля  $i$ -го компонента в смеси.

Уравнение (3) достаточно успешно применяется для расчета фазового равновесия и калорических свойств криопродуктов и их смесей и обеспечивает получение достаточно надежных данных в области криогенных температур [22, 105].

Наряду с применением уравнения Редлиха — Квонга (РК) в виде зависимости (3) рядом исследователей предложены различные модификации этого уравнения [78, 100].

Применение одной из модификаций уравнения РК, представляющей интерес для расчета газоразделительных установок, рассмотрено в работах [6, 48], где оно предложено для расчета термодинамических свойств смесей гелия с азотом и легкими углеводородами. Это уравнение обеспечивает среднее отклонение расчетных значений содержания гелия в жидкой фазе от экспериментальных, полученное для бинарных систем (около 5%), что находится в допустимых пределах. Несколько большее значение отклонения (10–13%) получено для тройных и многокомпонентных смесей. Эти сопоставления проводились в области криогенных температур для смесей при давлениях 2–6 МПа. Для паровой фазы расхождение между расчетными и экспериментальными значениями содержания в ней гелия не превышало 1–2%, а среднее отклонение расчетных значений разностей энтальпий от опубликованных данных для гелия и смесей гелия с азотом составляло 1,5%.

Некоторые уравнения состояния, полученные для чистых газов, могут достаточно успешно применяться для расчета теплофизических свойств многокомпонентных смесей, обеспечивая получение этих величин с достаточной для инженерных расчетов точностью. Однако расчеты даже по наиболее простым из них, например по уравнению Редлиха — Квонга, с целью получения термических или калорических свойств смесей отличаются значительной сложностью, и их реализация обычно осуществляется с применением ЭВМ.

Задача определения теплофизических свойств индивидуальных криопродуктов в большинстве случаев не вызывает серьезных затруднений. Для них почти всегда имеется возможность либо воспользоваться уже имеющимися данными по физическим и термодинамическим свойствам, либо экспериментально определить их при заданных условиях. Что касается смесей, то для них такая возможность отсутствует даже в принципе из-за бесчисленного количества их составов. Разнообразие составов газовых смесей, а также интервалов температур и давлений, при которых они используются в промышленности, столь велико, что получить необходимые данные по теплофизическим свойствам очень сложно даже для технически наиболее важных смесей. В силу этого большое значение приобретает возможность получения необходимых данных для смеси по теплофизическим данным для чистых компонентов.

Наиболее просто эта задача решается, когда смесь газов находится при относительно низких давлениях. В этих случаях взаимодействием между молекулами можно пренебречь, т. е. считать, что компоненты смеси ведут себя независимо друг от друга. Такие смеси называются идеальными и характеризуются аддитивностью парциальных давлений и парциальных объемов. Для такой смеси применим закон Дальтона

$$p_i = p y_i \quad (4)$$

где  $p_i$  — парциальное давление  $i$ -го компонента, Па;  $p$  — общее давление смеси, Па;  $y_i$  — молярная доля  $i$ -го компонента в смеси.

Для смеси идеальных газов правило аддитивности можно распространить и на определение термических и калорических величин смеси (энтальпии, энтропии, удельного объема и т. п.). Тогда

$$\begin{aligned} H_{см} &= \sum H_i(y_i); \\ c_{p,см} &= \sum c_{p,i} y_i; \\ v_{см} &= \sum v_i y_i \end{aligned} \quad (5)$$

где  $H_i$ ,  $c_{p,i}$ ,  $v_i$  — энтальпия, изобарная теплоемкость и удельный объем  $i$ -го компонента соответственно, взятые при температуре и давлении смеси по термодинамическим диаграммам или таблицам для чистых веществ.

Чем ближе свойства реальных газов, составляющих смесь, к свойствам идеального газа, тем в большей степени значения теплофизических величин, найденных этим способом, соответствуют действительным значениям.

Однако даже в этих случаях возникают отдельные проблемы, решать которые приходится с известной степенью приближения. Так, при определении энтальпии жидкой смеси метод аддитивности является достаточно точным только тогда, когда приведенная температура для всех компонентов смеси меньше 0,9. Если для одного или нескольких компонентов смеси приведенная температура выше 0,9, то погрешность в определении  $H_{см}$  может быть достаточно велика. В тех случаях, если  $T_{см} > T_{кр}$  одного из компонентов, то для нахождения энтальпии жидкости этого компонента прибегают к экстраполяции кривой жидкости в область выше критической температуры.

Принцип аддитивности в ряде случаев без большой погрешности может быть применен при расчете физических свойств смесей (плотности, вязкости, теплопроводности). Так, для расчета плотности смеси в жидком или газообразном состоянии может быть использовано уравнение

$$\rho_{см} = \frac{1}{\sum y_i^* / \rho_i}$$

где  $y_i^*$  — массовая доля  $i$ -го компонента в смеси;  $\rho_i$  — плотность чистого  $i$ -го компонента при температуре и давлении смеси, кг/м<sup>3</sup>.

Также исходя из принципа аддитивности может быть рассчитана кинематическая вязкость газообразной смеси

$$\nu_{см} = \frac{1}{\sum y_i / \nu_i} \quad (6)$$

где  $y_i$  — молярная (объемная) доля  $i$ -го компонента в смеси;  $\nu_i$  — кинематическая вязкость  $i$ -го компонента при температуре смеси, м<sup>2</sup>/с.

Наряду с уравнением (6) может быть использована зависимость, предложенная Гернингом и Циппером [77], которая была проверена на

некоторых газовых смесях (коксовый, генераторный газы и др.) при атмосферном давлении

$$\eta_{см} = \frac{\sum y_i \sqrt{M_i T_{кр} \eta_i}}{\sum y_i \sqrt{M_i T_{кр}}}$$

где  $M_i$  — молекулярная масса  $i$ -го компонента, кг/кмоль;  $T_{кр}$  — критическая температура  $i$ -го компонента, К.

Изменение вязкости газовых смесей с температурой и давлением аналогично изменению для чистых компонентов, т. е. вязкость смеси возрастает с повышением давления и понижением температуры.

Вязкость смесей сжатых газов может быть приближенно определена по уравнению

$$\lg \eta_{см} = \sum y_i \lg \eta_i$$

Определение теплопроводности для газообразных и жидких смесей компонентов, не сильно отличающихся по молекулярной массе (за исключением водорода и гелия), и неполярных может быть произведено по уравнению

$$\lambda_{см} = \sum y_i \lambda_i \quad (7)$$

где  $\lambda_i$  — теплопроводность чистого  $i$ -го компонента при температуре смеси, Вт/(м·К).

В работе [77] отмечается, что максимальная ошибка по уравнению (7) составляет 8%, а средняя — всего 2%. Там же для смесей водорода и гелия или водорода и гелия с другими газами рекомендуется зависимость вида

$$\lambda_{см} = a \sum y_i \lambda_i + (1-a) \frac{1}{\sum y_i / \lambda_i}$$

где  $a$  — коэффициент, зависимость которого от молярной доли легкого компонента показана на рис. 1.

Для смесей полярных и неполярных компонентов или компонентов, сильно отличающихся дипольными моментами, удовлетворительные результаты дает зависимость [77], которая обеспечивает максимальную погрешность 5,1% и записывается в виде

$$\lambda_{см} = \sum y_i \lambda_i \left[ 1 + \frac{\sum y_p - (\sum y_p)^2}{3,5} \right]$$

где  $\sum y_p$  — сумма молярных долей полярных компонентов (или неполярных, что обеспечивает тот же результат).

Поверхностное натяжение для чистых компонентов может быть принято либо по имеющимся данным [106], либо рассчитано по уравнению

$$\sigma = \left[ \frac{\Pi}{M} (\rho_{ж} - \rho_{п}) \right]^* 10^{-15}$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение, Н/м;  $\Pi$  — парафор (является аддитивной функцией состава и строения молекул данного вещества);  $M$  — мо-

лекулярная масса, кг/кмоль;  $\rho_{ж}$ ,  $\rho_{п}$  — плотность жидкости и пара соответственно, кг/м<sup>3</sup>.

Для смесей жидкостей известного состава при давлениях, близких к атмосферному [106], можно воспользоваться зависимостью

$$\sigma_{см} = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 x_2 + \sigma_2 x_1}$$

где  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  — поверхностное натяжение компонентов смеси, Н/м;  $x_1$ ,  $x_2$  — молярные доли компонентов смеси.

Для давлений выше атмосферного [106] предлагается зависимость вида

$$\sigma_{см} = 10^{-15} \sum \left[ \Pi_i \left( \frac{\rho_{ж}}{M_{ж}} x_i - \frac{\rho_{п}}{M_{п}} y_i \right) \right]^4$$

где  $\Pi_i$  — парафор  $i$ -го компонента;  $x_i$ ,  $y_i$  — молярные доли  $i$ -го компонента в жидкости и пара соответственно;  $M_{ж}$ ,  $M_{п}$  — молекулярные массы жидкости и пара соответственно, кг/кмоль.

Были рассмотрены лишь некоторые зависимости для определения теплофизических свойств смесей, большинство из которых получено с использованием принципа аддитивности.

Однако, как показывают исследования, большинство теплофизических величин практически невозможно с достаточной точностью вычислить в условиях действительных температур, давлений и состава смеси, пользуясь правилом аддитивности.

Из других методов определения теплофизических свойств смесей с точностью, вполне приемлемой иногда для практических расчетов, наибольшее распространение благодаря своей универсальности получил метод, основанный на принципе соответственных состояний.

## 2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИНЦИПА СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Ван-дер-Ваальс на основе анализа свойств многих газов установил, что если давление, объем и температуру газов выразить через соответствующие каждому из них критические значения параметров  $p$ ,  $v$  и  $T$ , то свойства всех газов могут быть отображены с помощью одной и той же общей функции

$$\Phi \left[ (p/p_{кр}), (v/v_{кр}), (T/T_{кр}) \right] = 0 \quad (8)$$

В уравнении (8) свойства вещества выражаются не через текущие значения параметров  $p$ ,  $v$  и  $T$ , а через безразмерные, приведенные параметры  $\pi = p/p_{кр}$ ,  $\varphi = v/v_{кр}$  и  $\tau = T/T_{кр}$ . Тогда в соответствии с принятыми обозначениями приведенное уравнение состояния (8) запишется в виде

$$f(\pi, \varphi, \tau) = 0.$$

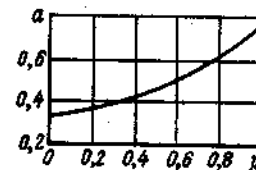


Рис. 1. Зависимость коэффициента  $a$  от молярной доли легкого компонента в смеси

Применение принципа соответственных состояний позволяет с помощью значений  $\pi$  и  $\tau$  вычислять различные свойства газов в широком диапазоне температур и давлений. Часто для этой цели пользуются графиками, которые построены по уравнениям, связывающим данное свойство газа с приведенными параметрами, например  $z = f(\pi, \tau)$ ;  $\gamma = f(\pi, \tau)$  (рис. 2), где  $z$  — коэффициент сжимаемости, а  $\gamma$  — коэффициент активности, или коэффициент фугитивности. Данные графики, а также графики зависимости энтальпии, энтропии и некоторых физических свойств приводятся во многих литературных источниках [27, 31, 49, 75, 87].

Для повышения точности расчетов при использовании таких газов, как гелий, водород и неон, рекомендуется на графиках вместо  $P_{кр}$  и  $T_{кр}$  для этих газов принимать соответственно  $P_{кр} + 8$  и  $T_{кр} + 8$ . Таким образом, если бы принцип соответственных состояний был количественно точным, то диаграмма приведенных свойств, составленная на основании экспериментальных данных для одного вещества, давала бы возможность определять свойства другого, для которого известны значения тех же свойств в критическом состоянии. Однако рассмотренные выше зависимости, полученные на основе принципа соответственных состояний, не являются достаточно точными, и по ним могут быть получены лишь приближенные значения соответствующих свойств. Значения величины, полученных исходя из принципа соответственных состояний, наиболее хорошо согласуются с экспериментальными тогда, когда рассматриваются вещества с близкими температурами кипения или в пределах одного гомологического ряда.

В ряде случаев точность определения некоторых теплофизических свойств находится в пределах точности инженерных расчетов, но часто расхождение может быть значительным. Как отмечается в работе [34] при определении объемов по графикам  $z = f(\pi, \tau)$ , расхождения с экспериментальными данными могут достигать 5–15%, а при определении энтальпии и энтропии — 5–35%.

Повышение точности расчетов при определении теплофизических свойств веществ с помощью принципа соответственных состояний достигается введением в дополнение к  $\pi$  и  $\tau$  третьего параметра. В этом случае зависимость коэффициента сжимаемости от приведенных параметров запишется в виде [131; 132]

$$z = f(\pi, \tau, \omega), \quad (9)$$

где  $\omega$  — фактор эксцентричности (ацентрический фактор).

Этот новый параметр характеризует форму молекулы вещества, учитывая отличие в поведении реальных веществ (в газовой или жидкой фазе) от поведения веществ, имеющих сферическую форму молекул. Вещества со сферической молекулой Питцер предложил назвать «правильными». Фактор эксцентричности эквивалентен второму вирiallyному коэффициенту в уравнении состояния. Для его вычисления в работе [132] предложена следующая зависимость:

$$\omega = -\log \pi' - 1,000, \quad (10)$$

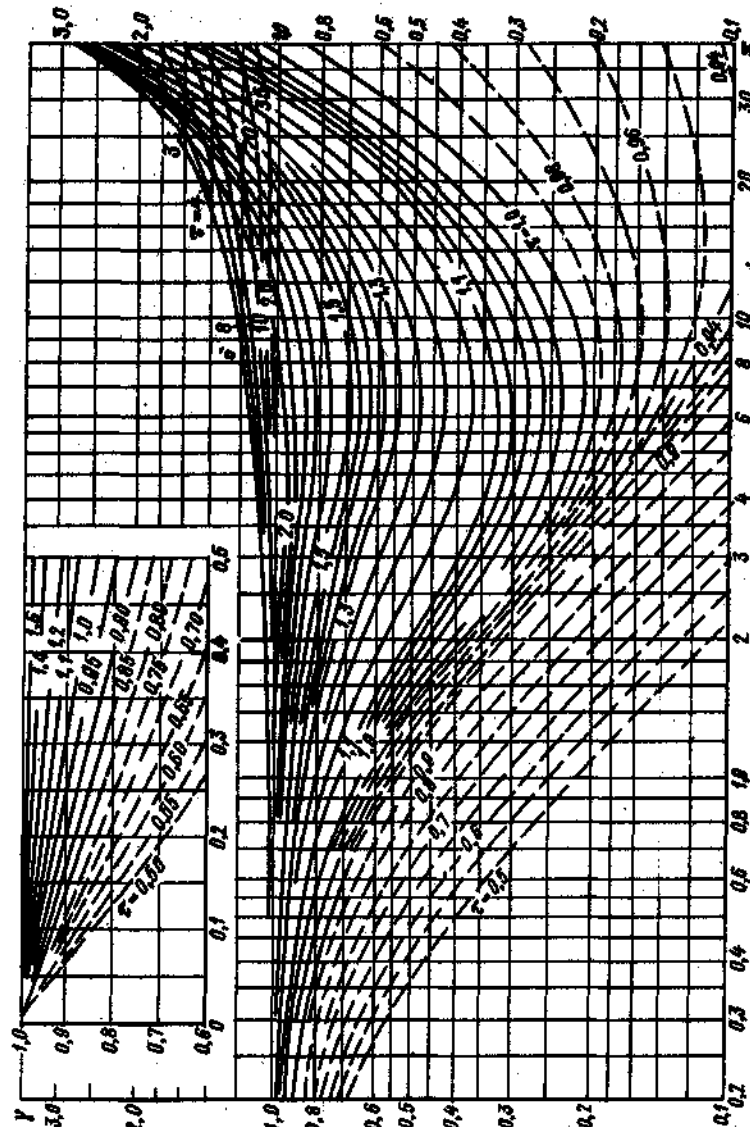


Рис. 2. Зависимость коэффициента активности газов от приведенных давлений и температуры.

Таблица 1  
Значения фактора эксцентрисичности для некоторых веществ

Вещество	Фактор эксцентрисичности $\omega$	Вещество	Фактор эксцентрисичности $\omega$
Аргон	-0,0020	Метан	+0,0130
Криптон	-0,0020	Этан	0,1050
Ксенон	+0,0020	Пропан	0,1520
Азот	0,0400	Пропилен	0,1427
Кислород	0,0213	Н-Бутан	0,2010
Окись углерода	0,0410	Изо-Бутан	0,1918
Ацетилен	0,1858	Н-Пентан	0,2520
Вода	0,3480	Н-Гептан	0,3520
Двуокись углерода	0,2250	Метанол	0,5560

где  $\pi'$  – приведенное давление, при расчете которого значение  $p'$  (давление насыщенных паров) берется по температуре, равной  $0,7T_{кр}$  для данного вещества,  $\pi' = p'/p_{кр}$ .

Значения фактора эксцентрисичности для различных веществ, вычисленные в работах [34, 132] по уравнению (10), приведены в табл. 1, где видно, что инертные газы Ar, Kr, Xe, а также  $CH_4$  имеют фактор эксцентрисичности, отличающийся от 0 не более чем на 0,2–1,3%. Кроме уравнения (10), расчет фактора эксцентрисичности можно вести исходя из критических параметров вещества и нормальной температуры кипения по уравнению [106]

$$\omega = \frac{3}{7} \left( \frac{\lg p_{кр} - 5}{T_{кр}/T_b - 1} \right) - 1, \quad (11)$$

где  $p_{кр}$  – критическое давление, Па;  $T_b$  – нормальная точка кипения (температура кипения при атмосферном давлении), К.

По уравнению (11) построена номограмма [106], позволяющая определять фактор эксцентрисичности в зависимости от отношения  $T_{кр}/T_b$  для углеводородов, имеющих  $T_b > 323$  К.

Зависимость, выраженная уравнением (9), приведена в виде таблиц в работе [132]. По данным таблиц были построены графики [104, 106], по которым (рис. 3 и 4) коэффициенты сжимаемости определяются из уравнения

$$z = z^0 + \omega z', \quad (12)$$

где  $z^0$  – коэффициент сжимаемости правильных веществ, определяемый по рис. 3;  $z'$  – поправочный коэффициент, учитывающий отклонение в поведении реальных веществ от правильных веществ, определяемый по рис. 4.

Области  $\pi$  и  $\tau$ , приведенные на рис. 3 и 4, для которых справедлива зависимость (12), могут быть расширены до  $0,5 \leq \tau \leq 0,8$  при тех же значениях  $\pi$  [128]. Это было подтверждено путем обработки экспериментальных данных термодинамических свойств 21 жидкости. Для этого диапазона  $\tau$  при  $0 \leq \pi \leq 9$  в работе [128] приводятся таблицы  $z^0$  и  $z'$ .

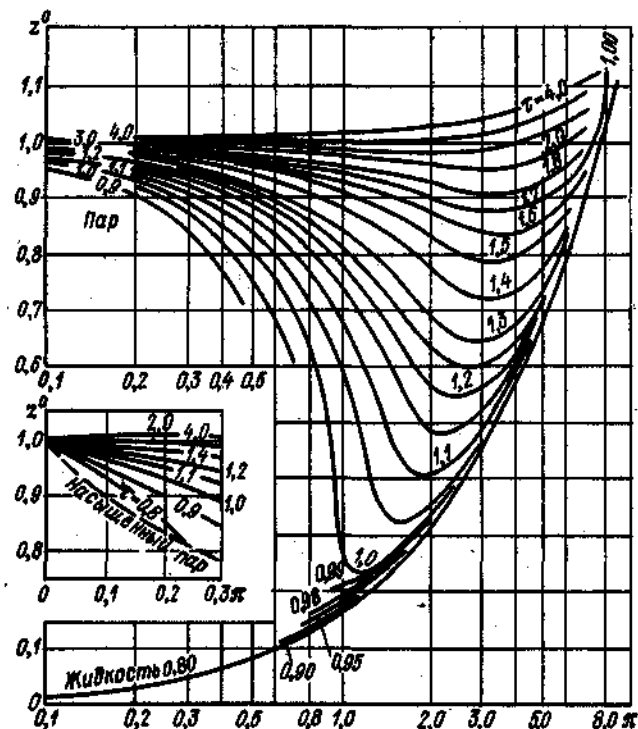


Рис. 3. Зависимость коэффициента сжимаемости для правильных веществ от приведенных давления и температуры

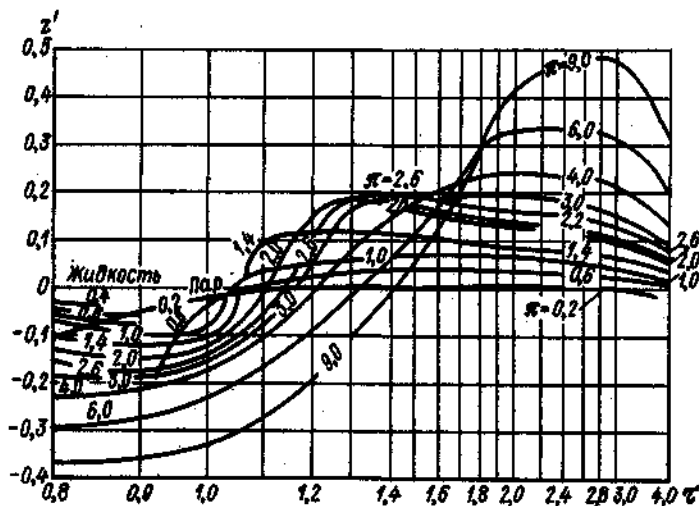


Рис. 4. Зависимость поправки для коэффициента сжимаемости на отклонение реальных веществ от правильных



Отмечается, что применение зависимости (12) обеспечивает довольно высокую точность определения  $z$  и соответственно  $v$ . Так, средняя погрешность расчета  $z$  для 463 точек по отношению к экспериментальным в области жидкого состояния составила 1,63%, а в области газообразного состояния — 0,67%.

Из данных по сжимаемости могут быть рассчитаны значения всех термодинамических свойств: фугитивности, энтальпии, теплоемкости и энтропии, которые являются сложными функциями производных зависимостей  $z = \varphi(\pi)$  и  $z = f(\tau)$ .

Численные значения функций энтальпии в виде изотермической поправки  $(\Delta H/RT_{кр})^0$  и  $(\Delta H/RT_{кр})'$ , рассчитанные исходя из графиков функций сжимаемости [132] и приведенные в работе [106], показаны на рис. 5 и 6.

С учетом графиков, приведенных на рис. 5 и 6, изотермическая поправка к энтальпии идеального газа определяется по уравнению

$$\frac{H^0 - H}{RT_{кр}} = \left(\frac{\Delta H}{RT_{кр}}\right)^0 + \omega \left(\frac{\Delta H}{RT_{кр}}\right)', \quad (13)$$

где  $H^0$ ,  $H$  — энтальпии вещества при температуре  $T$  и давлениях: нулевом (либо атмосферном) и  $p$  соответственно, кДж/кмоль.

Для вычисления изотермической поправки энтропии используется зависимость

$$\frac{S^0 - S}{R} = \left(\frac{S^0 - S}{R}\right)^0 + \omega \left(\frac{S^0 - S}{R}\right)' + \ln \frac{p}{0,1013}, \quad (14)$$

где  $p$  — давление, МПа;  $S^0$ ,  $S$  — энтропии вещества при температуре  $T$  и давлениях: нулевом (или атмосферном) и  $p$  соответственно, кДж/(кмоль · К).

Численные значения  $(\Delta S/R)^0$  и  $(\Delta S/R)'$  в зависимости от  $\pi$  и  $\tau$  приведены на рис. 7 и 8.

Как отмечалось выше, использование Питцером принципа соответственных состояний с введением третьего параметра в виде фактора эксцентриситеты позволило существенно повысить точность определения  $z$ , а также и величин, являющихся производными от  $p$ ,  $v$  и  $T$ . Например, вычисление энтальпии по этому методу позволяет уменьшить значение погрешности до 0,5–2% и лишь в некоторых областях она достигает 3%.

Принцип соответственных состояний позволяет распространить методы расчета для теплофизических свойств индивидуальных реальных веществ на определение параметров состояния и различных термодинамических функций газовых смесей. Реализация этого метода требует наличия способа определения критических параметров смеси. Разработке методов определения критических параметров смесей посвящено большое количество работ, но, несмотря на это, на сегодняшний день еще нет достаточно совершенных методов определения истинных критических параметров смеси. Кроме того, оказывается, что если для вычисления приведенных параметров смеси использовать ее истинные критические параметры, то приведенные кривые смеси значительно отличаются

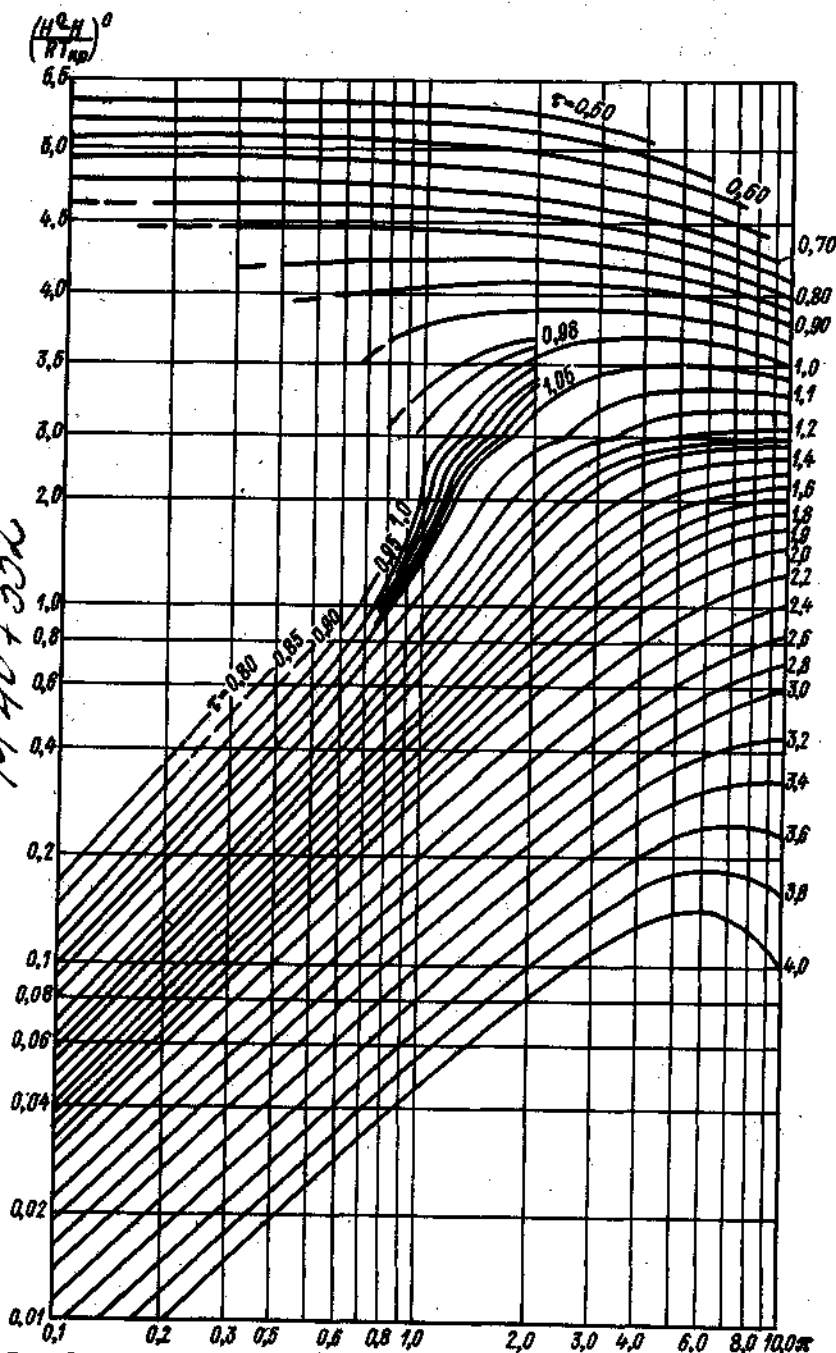


Рис. 5. Зависимость энтальпии реальных веществ от приведенных температуры и давления

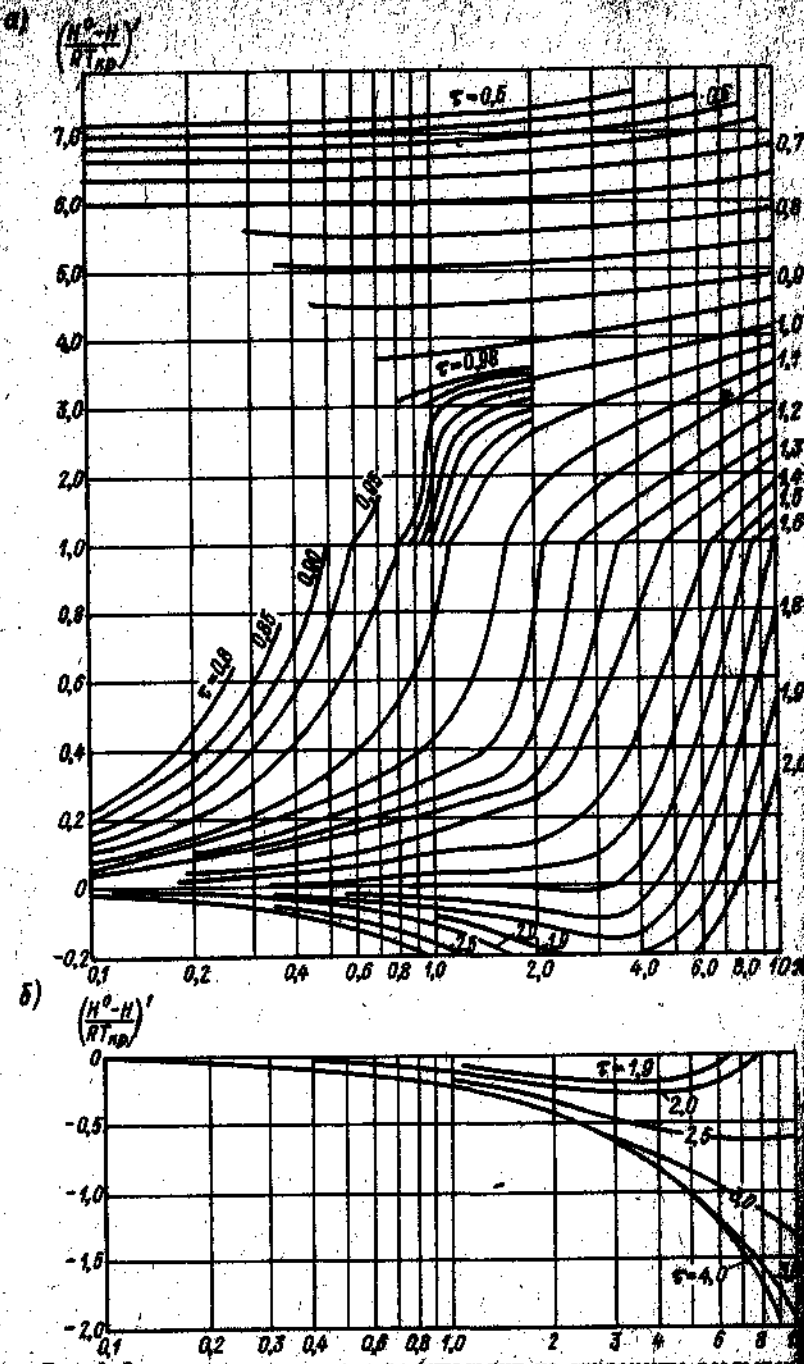


Рис. 6. Зависимость поправки для энтальпии на отклонение реальных веществ от идеальных: а - для  $\tau = 0,5 + 2,0$ ; б - для  $\tau = 1,9 + 4,0$ .

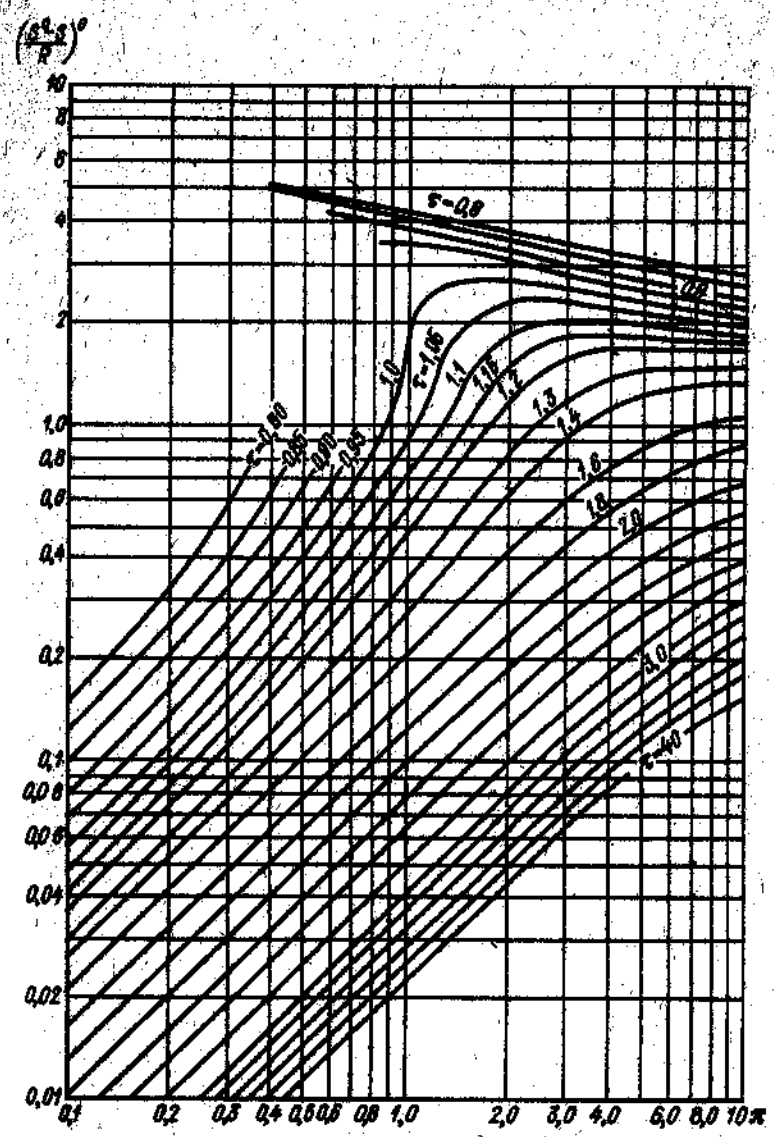


Рис. 7. Зависимость энтропии правильных веществ от приведенных температуры и давления

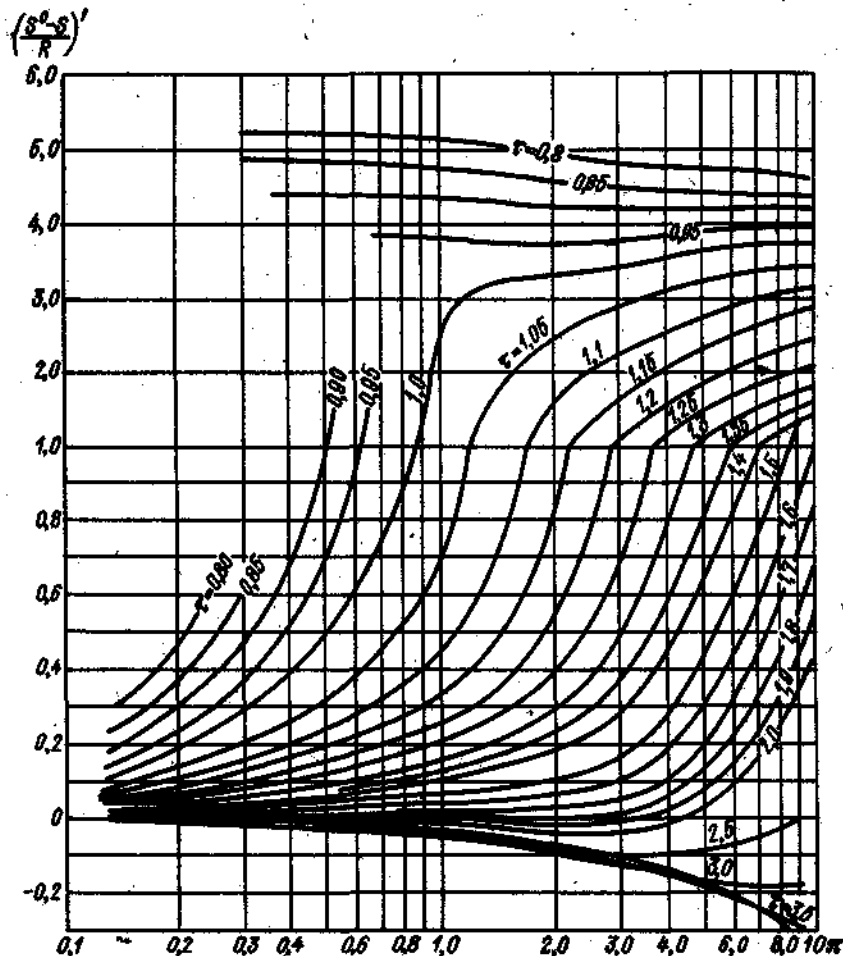


Рис. 8. Зависимость поправки для энтропии на отклонение реальных веществ от идеальных

от соответствующих кривых для чистого компонента. Чтобы ликвидировать это расхождение, для смесей введено понятие псевдокритических параметров, которые определяются по правилу Кея. Последнее заключается в том, что молярная доля каждого компонента умножается на его истинные критические параметры, а сумма полученных значений является псевдокритической величиной, т. е.

$$p_{\text{пкр}} = \sum p_{\text{кр}i} y_i;$$

$$T_{\text{пкр}} = \sum T_{\text{кр}i} y_i. \quad (1)$$

Псевдокритические параметры смеси, вычисленные по уравнению (15), не определяют местоположение действительной критической точки смеси. На рис. 9 показано, что по Кею линии постоянного объема смеси и чистого компонента будут совпадать, если их диаграммы состояния построены в приведенных координатах  $\pi$  -  $\tau$  и отнесены к общей псевдокритической точке.

Тогда применительно к смесям уравнение (9) запишется в следующем виде:

$$z_{\text{см}} = f(\pi_{\text{см}}, \tau_{\text{см}}, \omega_{\text{см}}),$$

где  $\pi_{\text{см}}$ ,  $\tau_{\text{см}}$  - приведенные параметры смеси, которые равны  $\pi_{\text{см}} = p_{\text{см}}/p_{\text{пкр}}$ ;  $\tau_{\text{см}} = T_{\text{см}}/T_{\text{пкр}}$ , а  $\omega_{\text{см}} = \sum y_i \omega_i$ .

Введение псевдокритических параметров позволяет применять для смесей те же графики функций, которые используются для определения свойств чистых веществ в зависимости от  $\pi$  и  $\tau$  (см. рис. 3-8). Естественно, что данный метод является приближенным, но он позволяет быстро и в ряде случаев с точностью, достаточной для инженерных расчетов, производить определение теплофизических свойств смесей для широкого диапазона температур и давлений. Рассмотрим последовательность расчета энтальпии газовой смеси известного состава при заданных значениях  $p_{\text{см}}$  и  $T_{\text{см}}$  с использованием принципа соответственных состояний и псевдокритических параметров смеси.

1. По уравнениям (15) исходя из состава смеси и критических параметров чистых компонентов рассчитываются псевдокритические параметры смеси  $p_{\text{пкр}}$  и  $T_{\text{пкр}}$ , а также  $\omega_{\text{см}} = \sum y_i \omega_i$  с использованием данных табл. 1 или уравнений (10) и (11) для определения фактора эксцентricности отдельных компонентов смеси.

2. Исходя из правила аддитивности по уравнению (5) определяется энтальпия смеси  $H_{\text{см}}^0$  с использованием термодинамических диаграмм или таблиц для чистых компонентов смеси, по которым энтальпия каждого компонента выбирается по  $T_{\text{см}}$  при атмосферном давлении.

3. По полученным псевдокритическим параметрам смеси рассчитываются приведенные параметры  $\pi_{\text{см}1} = p/p_{\text{пкр}}$ ,  $\pi_{\text{см}2} = p_{\text{см}}/p_{\text{пкр}}$  и  $\tau_{\text{см}} = T_{\text{см}}/T_{\text{пкр}}$ , где  $p$  - атмосферное давление.

4. По графикам на рис. 5 и 6 для полученного значения  $\tau_{\text{см}}$  в интервале  $\pi_{\text{см}1} - \pi_{\text{см}2}$  определяются изотермические изменения энтальпий  $(\Delta H/RT_{\text{пкр}})^0$  и  $(\Delta H/RT_{\text{пкр}})_{\text{у}}$ .

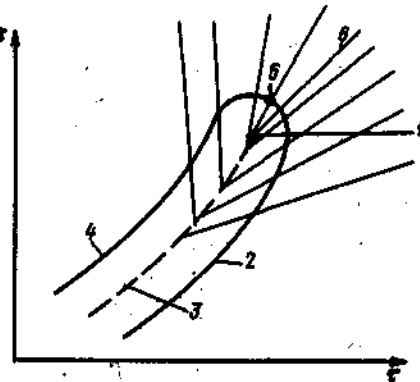


Рис. 9. Местонахождение псевдокритической точки на диаграмме  $\pi$  -  $\tau$  чистого компонента и многокомпонентной смеси:

1 - критическая точка чистого компонента и многокомпонентной смеси; 2 - кривая конденсации смеси; 3 - кривая упругости паров чистого компонента; 4 - кривая кипения смеси; 5 - истинная критическая точка смеси; 6 - линии  $\nu = \text{const}$  для чистого компонента и смеси

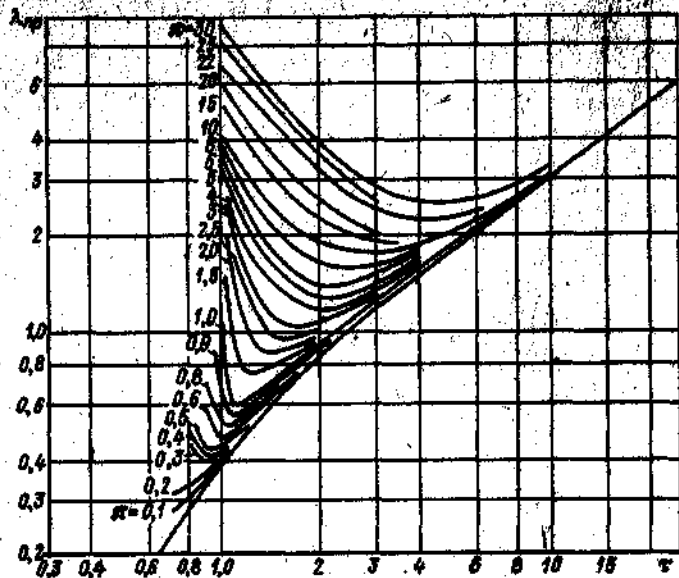


Рис. 10. Зависимость приведенной теплопроводности от приведенных давления и температуры

5. По уравнению (13) рассчитывается значение полной величины изотермического изменения энтальпии  $\Delta H_{см} = H^0 - H$ , кДж/кмоль, если  $R = 8,314$  кДж/(кмоль · К).

6. Значение энтальпии смеси при заданных  $T_{см}$  и  $p_{см}$  будет равно

$$H_{см} = H_{см}^0 + \Delta H_{см}$$

При расчете с помощью зависимости (14) и графиков на рис. 7 и 8 энтропия газовой смеси при нулевом или атмосферном давлении определяется по уравнению

$$S_{см}^0 = \sum y_i S_i^0 - R \sum y_i \ln y_i$$

Значение энтропии смеси при заданных  $T_{см}$  и  $p_{см}$  будет равно

$$S_{см} = S_{см}^0 + \Delta S_{см}$$

где  $\Delta S_{см}$  — значение изотермической поправки энтропии, вычисляемой по уравнению (14) при  $p = p_{см}$ .

С использованием вышеприведенных графических зависимостей могут быть решены и другие задачи, связанные с определением изменения энтальпии или энтропии в различных термодинамических процессах.

Вычисление вязкости и теплопроводности. При невозможности использования по тем или иным причинам зависимостей для вычисления вязкости и теплопроводности, приведенных в п. I. 1, они могут быть приближенно определены по принципу соответственных состояний. С помощью графиков на рис. 10 и 11 можно вычислять теплопровод-

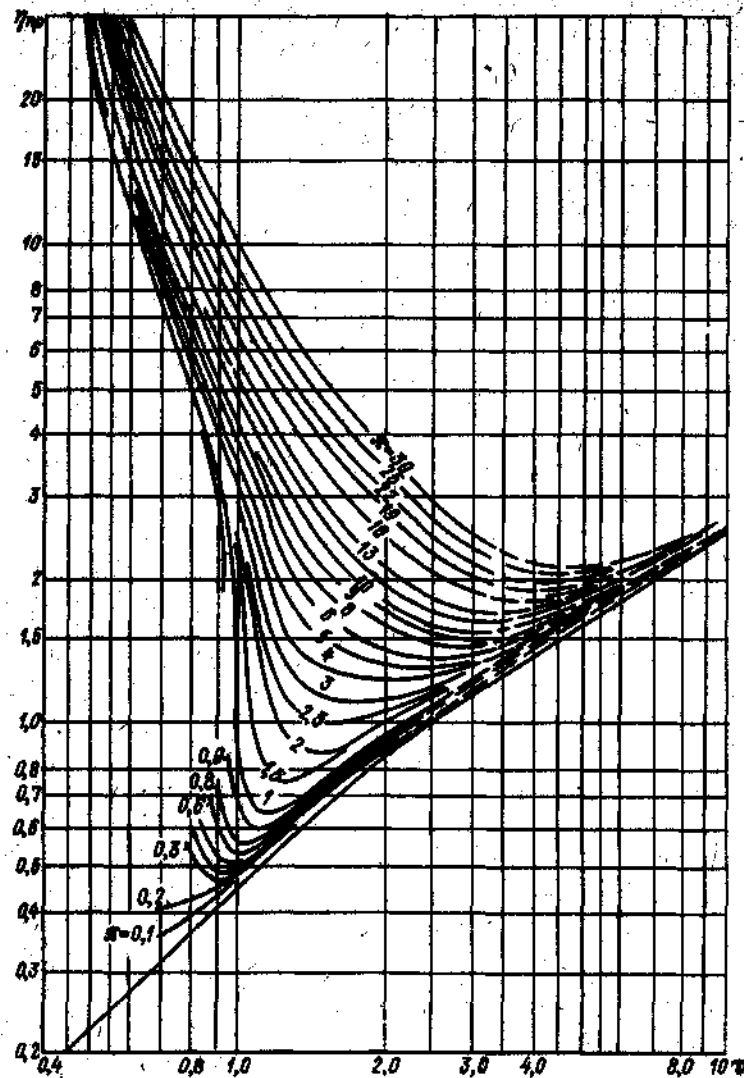


Рис. 11. Зависимость приведенной вязкости от приведенных давления и температуры

Таблица 2  
Значения  $\lambda_{кр}$  и  $\eta_{кр}$  для некоторых веществ

Вещество	$\lambda_{кр} \cdot 10^3$ , Вт/(м·К)	$\eta_{кр} \cdot 10^4$ , Па·с
Водород	63,2	0,294
Азот	35,8	1,810
Кислород	43,6	2,470
Оксид углерода	36,0	1,835
Метан	49,2	1,590
Этан	50,2	2,130
Этилен	47,7	2,255
Пропан	59,2	2,400

ность и вязкость любого газа или смеси газов, если известны значения теплопроводности и вязкости газа при критических параметрах или псевдокритические значения этих величин для смеси. Значения теплопроводности и вязкости для некоторых газов [17, 66] при  $p_{кр}$  и  $T_{кр}$  приведены в табл. 2.

Псевдокритические значения  $\lambda_{пкр}$  и  $\eta_{пкр}$  для смеси определяются по уравнениям:

$$\lambda_{пкр} = \sum \lambda_{кр} y_i; \quad \eta_{пкр} = \sum \eta_{кр} y_i$$

где  $\lambda_{кр}$ ,  $\eta_{кр}$  — теплопроводность и вязкость  $i$ -го компонента смеси при критических параметрах соответственно.

При заданных  $p_{см}$ ,  $T_{см}$  и составе смеси рассчитывают  $T_{пкр}$  и  $p_{пкр}$ , а также  $\kappa_{см}$  и  $\tau_{см}$ . Затем для полученных значений  $\kappa_{см}$  и  $\tau_{см}$  по графикам на рис. 10 и 11 определяют  $\lambda_{пр}$  и  $\eta_{пр}$ , используя которые, находят  $\lambda_{см}$  и  $\eta_{см}$  по уравнениям:

$$\lambda_{см} = \lambda_{пр} \lambda_{пкр}; \quad \eta_{см} = \eta_{пр} \eta_{пкр}$$

При отсутствии  $\lambda_{кр}$  и  $\eta_{кр}$  для какого-либо из компонентов смеси значения этих величин могут быть найдены по графикам рис. 10 и 11 исходя из приведенных значений  $\lambda_{пр}$  и  $\eta_{пр}$ , если известна теплопроводность  $\lambda_i$  и  $\eta_i$  для этого компонента при каких-то значениях  $p$  и  $T$ . В этом случае  $\lambda_{кр} = \lambda_i / \lambda_{пр}$ ;  $\eta_{кр} = \eta_i / \eta_{пр}$ .

Экспериментальные данные по теплопроводности чистых компонентов и смесей различных составов приведены в работах [11, 17, 75–77], а вопросы определения коэффициентов переноса чистых веществ и смесей рассматриваются в работах [17, 66, 91, 96].

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ ПАРОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ

Условием равновесия многокомпонентной системы является равенство фугитивностей паровой и жидкой фаз, т. е.

$$f^I = f^{II}, \quad (16)$$

где  $f^I$ ,  $f^{II}$  — фугитивности  $i$ -го компонента в паровой и жидкой фазах соответственно.

При небольших давлениях паровая фаза часто рассматривается как смесь идеальных газов. В этом случае фугитивность отдельных компонентов равна их парциальному давлению и для паровой фазы применим закон Дальтона [см. уравнение (4)]. Если равновесную ей жидкую фазу считать идеальным раствором, то для нее применим закон Рауля, согласно которому парциальное давление  $i$ -го компонента в растворе равно

$$p_i = p_{нас} x_i, \quad (17)$$

где  $p_{нас}$  — давление насыщенных паров чистого  $i$ -го компонента при температуре смеси, МПа.

Таким образом, в том случае, когда паровая фаза подчиняется законам идеального газа, а жидкая — законам идеального раствора, условием равновесия многокомпонентной системы является равенство парциальных давлений и в соответствии с уравнениями (4) и (17)  $p_i = p_{нас} x_i$ .

Отношение

$$y_i/x_i = p_{нас}/p = K_i, \quad (18)$$

характеризующее распределение данного вещества между фазами, называется константой фазового равновесия (константой распределения или равновесным отношением). Константа фазового равновесия, определенная по уравнению (18), является функцией только общего давления смеси и ее температуры. Для таких систем можно определить функциональную зависимость, выраженную уравнением (18), отдельно для каждого компонента и использовать полученные данные для расчета фазового равновесия любой многокомпонентной системы.

В большинстве случаев компоненты раствора не следуют уравнению (17), а паровую фазу нельзя рассматривать как смесь идеальных газов, т. е. нельзя пользоваться уравнением (4).

Для высоких давлений условием равновесия системы является равенство парциальных фугитивностей компонентов в паровой и жидкой фазах, выраженное уравнением (16), согласно которому  $f^I x_i = f^{II} y_i$ , где  $f^I$ ,  $f^{II}$  — летучесть  $i$ -го компонента жидкости и пара соответственно. В этом случае константа фазового равновесия определится как

$$K_i = y_i/x_i = f^I/f^{II}. \quad (19)$$

Уравнение (19), так же как и (18), применимо только к идеальным растворам и не позволяет с большой точностью найти составы пара и жидкости при значительном отклонении от аддитивности объемов. Однако при умеренных давлениях и в случае приближенных расчетов этими зависимостями можно пользоваться, считая  $K = f(p, T)$ . Для этих целей при расчете равновесия пар — жидкость можно воспользоваться графиками или номограммами [27], по которым определяются константы фазового равновесия для достаточно широкого интервала температур и давлений.

Для неидеальных растворов  $K_i$  будет зависеть не только от  $p$  и  $T$ , но и от состава смеси. Поэтому решение задачи определения фазового равновесия реальной системы заключается в том, чтобы в равенстве (16) fugитивности были функциями не только давления и температуры, но и состава смеси. Наиболее точные значения  $K_i$  могут быть получены по экспериментальным данным фазового равновесия [35, 75, 77, 123, 136] для многокомпонентных смесей.

В паровой фазе fugитивность связана с давлением и составом с помощью коэффициента fugитивности  $\phi_i$ , который является мерой неидеальности паровой фазы. Расчет fugитивности паровой фазы производится по уравнению

$$f_i^p = \phi_i y_i p.$$

Определение коэффициента fugитивности в паровой фазе обычно производится по уравнению состояния. Применение для этих целей уравнения Редлиха - Квонга показано в работе [18].

Для характеристики отклонения жидкой фазы от закона Рауля используется коэффициент активности  $\gamma_i$ . Тогда fugитивность жидкости можно выразить с помощью уравнения  $f_i^l = \gamma_i x_i f_{i, \text{ст}}^l$ , где  $f_{i, \text{ст}}^l$  - fugитивность  $i$ -го компонента в стандартном состоянии. Выбор параметров стандартного состояния произволен и определяется соображениями удобства и строгого выполнения законов термодинамики. Методы определения  $\gamma_i$  рассмотрены в работе [18]. При равновесии

$$\phi_i y_i p = \gamma_i x_i f_{i, \text{ст}}^l; K_i = y_i / x_i = \gamma_i f_{i, \text{ст}}^l / \phi_i p.$$

Основные методы расчета констант фазового равновесия для углеводородных смесей и для смесей углеводородов с водородом, азотом и другими газами приводятся в работах [18, 19, 57, 60, 126, 139]; там же рассматриваются методы вычисления вспомогательных функций  $f_{i, \text{ст}}^l$ ,  $\phi_i$  и  $\gamma_i$ . Так как расчеты парожидкостного равновесия реальных смесей связаны с использованием уравнений состояния [5, 18, 22, 100, 102, 105, 139] и являются в достаточной степени сложными и трудоемкими, то они, как правило, выполняются с применением ЭВМ [42, 46, 56, 71].

#### 4. ОСНОВЫ РАСЧЕТА НЕКОТОРЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ\*

С помощью констант фазового равновесия производятся расчеты основных технических процессов для многокомпонентных смесей, основывающихся на равновесии паровой и жидкой фаз. К ним относятся: определение состава смеси при определенных давлениях и температуре; определение точки росы смеси газов и температуры кипения жидкой смеси при заданных давлениях и температуре; определение состава и количества жидкой и паровой фаз, образующихся при изобарическом охлаждении или нагревании смеси; расчет процессов, связанных с опре-

\* Автором данного параграфа является А. Е. Кабанюк.

Таблица 3

Расчет температуры точки росы  $T_p$  при заданном давлении смеси  $p_{\text{см}}$

Компоненты	Состав смеси	1-й подбор при $T_p = T_1$		2-й подбор при $T_p = T_2$		Проверка при $T_p = T$	
		$K$ при $p_{\text{см}}$	$x = y/K$	$K$ при $p_{\text{см}}$	$x = y/K$	$K$ при $p_{\text{см}}$	$x = y/K$
1	$y_1$	$K_1^{(1)}$	$x_1^{(1)} = y_1 / K_1^{(1)}$	$K_1^{(2)}$	$x_1^{(2)} = y_1 / K_1^{(2)}$	$K_1$	$x_1 = y_1 / K_1$
2	$y_2$	$K_2^{(1)}$	$x_2^{(1)} = y_2 / K_2^{(1)}$	$K_2^{(2)}$	$x_2^{(2)} = y_2 / K_2^{(2)}$	$K_2$	$x_2 = y_2 / K_2$
...	...	...	...	...	...	...	...
$i$	$y_i$	$K_i^{(1)}$	$x_i^{(1)} = y_i / K_i^{(1)}$	$K_i^{(2)}$	$x_i^{(2)} = y_i / K_i^{(2)}$	$K_i$	$x_i = y_i / K_i$
	$\sum_{i=1}^n y_i = 1$		$\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_i^{(1)}}$		$\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_i^{(2)}}$		$\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_i} = 1$

делением энтальпии и энтропии многокомпонентных смесей (дросселирование, адиабатическое расширение с отдачей внешней работы).

Определение точки росы смеси газов и температуры кипения жидкой смеси при заданном давлении. В отличие от чистого вещества конденсация смеси происходит при переменной температуре. В физических процессах разделения смесей веществ важно точно определить температуру начала конденсации (точку росы насыщенного пара) и конца конденсации (температуру кипения насыщенной жидкости). Первая выпадающая капля конденсата при бесконечно малом количестве ее должна находиться в равновесии со всем количеством газа. Таким образом, зная состав газа, можно для каждого компонента смеси написать равенство  $x_i = y_i / K_i$ .

Очевидно, что сумма долей компонентов жидкости должна равняться единице, т. е.

$$\sum y_i / K_i = 1. \quad (20)$$

Эта задача решается путем подбора значений  $K_i$ , удовлетворяющих данному уравнению. Если задано давление процесса, то подбирается температура, при которой константы фазового равновесия дают решение уравнения (20). При заданной температуре процесса аналогично производится подбор рабочего давления. Расчет удобно вести в табличной форме (табл. 3) и в следующей последовательности. Ориентировочно принимается значение температуры точки росы  $T_p = T_1$  (для этого обычно находят температуры фазового перехода пар - жидкость отдельных компонентов смеси при их парциальных давлениях). Для смеси характерна несколько более высокая температура точки росы, чем наивысшее из значений температур фазового перехода отдельных компонентов. Это связано с реальностью газов и влиянием необратимости процесса смещения. При этом ожидается в составе жидкости наибольшая молярная доля компонента с наивысшей температурой фазового перехода.

По температуре  $T_1$  и давлению смеси  $p_{\text{см}}$  выбираются значения констант фазового равновесия каждого компонента смеси, а по уравнению (19) рассчитываются молярные доли каждого компонента в конденсате и проверяется наличие равенства по уравнению (20). Если между правой и левой частями уравнения (20) равенство не соблюдается, то прини-

мается новое значение  $T_p = T_2$ . Далее искомую температуру точки росы можно найти линейной интерполяцией

$$T_p = T_1 - (T_1 - T_2) \frac{1 - \sum x_{i1}}{\sum x_{i2} - \sum x_{i1}}$$

Проверка рассчитанной температуры точки росы дает точный состав жидкости, равновесной заданному составу пара.

Аналогично решаются задачи определения температуры кипения насыщенной жидкости и состава равновесного пара. В этом случае за  $x_i$  принимается мольная доля  $i$ -го компонента в исходной жидкости и задача заключается в подборе температуры, при которой будет выполнено условие  $\sum x_i K_i = 1$ . Естественно, что в случае направления процесса не в сторону конденсации смеси, а в сторону ее испарения появление первой порции пара будет происходить при температуре кипения жидкости, а последняя порция жидкости испарится при температуре точки росы исходной смеси заданного состава.

**Дросселирование многокомпонентной смеси.** При дросселировании многокомпонентной смеси возможны случаи, когда все компоненты остаются в газовой фазе, образуется система пар — жидкость и не образуется газовой фазы при дросселировании жидкости.

Первый случай имеет место, когда компоненты смеси имеют достаточно близкие теплофизические свойства и смесь находится в области перегретого газа, третий случай — при дросселировании переохлажденной жидкости.

Наибольший интерес представляет процесс дросселирования смеси в состоянии насыщенной или слегка переохлажденной жидкости, который всегда обуславливает появление паровой фазы наряду с жидкой. Количество пара и жидкости, их состав и температура после дросселирования определяются в результате решения методом подбора парожидкостного равновесия и теплового баланса системы. Зная состав жидкости и ее температуру перед дросселированием, задаются произвольно (с последующей проверкой) температурой после дросселирования до заданного давления. Давление и температура после дросселирования, а также состав исходной смеси однозначно определяют состояние системы, т. е. количество и состав пара и жидкости. Принимая, что пар и жидкость находятся в равновесии (что соответствует теоретически предельным условиям), материальный баланс парожидкостной смеси определяют тем же способом, как и при расчете прямоочной конденсации (см. гл. II).

Дросселирование протекает при постоянной энтальпии, поэтому энтальпия жидкости до дроссельного устройства и сумма энтальпий пара и жидкости после дросселирования должны быть одинаковы.

Неравенство теплового баланса указывает на неправильность выбора конечной температуры, и расчет следует повторить. Таким образом, расчет дросселирования проводится следующим образом:

- 1) рассчитывается теплосодержание жидкости до дросселя

$$H_{ж} = h_{ж} \frac{L_{ж}}{M} \rho_{ж}^{\text{н}}$$

- где  $h_{ж}$  — энтальпия жидкости, кДж/кг;  $L_{ж}$  — количество жидкости, моль;  $M$  — молекулярная масса, моль/м<sup>3</sup>;  $\rho_{ж}^{\text{н}}$  — плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;
- 2) принимается температура парожидкостной смеси после дросселя;
  - 3) рассчитывается материальный баланс парожидкостной смеси методом прямоочной конденсации (см. гл. II, п. 6);
  - 4) рассчитывается суммарное конечное теплосодержание парожидкостной смеси

$$H_{\Sigma} = K \frac{L}{M_{\Sigma}} \rho_{ж} + h'' \frac{V}{M_{\Sigma}} \rho_{п}$$

где  $K$ ,  $h''$  — энтальпии насыщенных жидкости и пара соответственно, кДж/кг;  $V$  — количество пара, моль;  $M_{ж}$ ,  $M_{п}$  — молекулярная масса жидкости и пара соответственно, моль/м<sup>3</sup>;  $\rho_{п}$  — плотность пара, кг/м<sup>3</sup>;

- 5) по равенству теплосодержания  $H_{\Sigma} = H_{ж}$  проверяется правильность принятой температуры парожидкостной смеси после дросселирования. В случае неравенства теплосодержаний задаются новым значением температуры и производят перерасчет.

**Адиабатное расширение многокомпонентной смеси в детандере с совершением внешней работы.** Даже в простейшем случае, когда после детандера смесь остается в газовом состоянии без выпадения конденсата, этот процесс является сложным физическим процессом. Упрощенно физическая картина адиабатического расширения многокомпонентной смеси выглядит следующим образом. Каждый компонент смеси расширяется от своего начального парциального давления  $p_i^{\text{н}}$  до конечного  $p_i^{\text{к}}$ . Температура компонента будет понижаться по закону адиабатного расширения:

$$T_i^{\text{к}} = T_i^{\text{н}} (p_i^{\text{к}}/p_i^{\text{н}})^{k_i - 1/k_i} \quad (21)$$

Численные значения показателя адиабаты  $k_i$  для каждого компонента могут отличаться друг от друга (до 30%), поэтому процесс расширения смеси в детандере не является изэнтропическим для каждого из компонентов из-за разных значений  $T_i^{\text{к}}$  и наличия внутреннего теплообмена между компонентами.

Уравнение адиабаты расширения многокомпонентной смеси в первом приближении имеет вид

$$p \mathcal{S}_{\text{см}}^{\text{к}} = \text{const},$$

где

$$k_{\text{см}} = \sum y_i c_{pi} / \sum y_i c_{vi} \quad \text{или} \quad k_{\text{см}} = \sum y_i^{\text{м}} k_i;$$

$c_{pi}$ ,  $c_{vi}$  — средние значения молярных теплоемкостей компонентов в интервале температур процесса расширения, кДж/(кмоль · К);  $y_i^{\text{м}}$  — массовая доля компонента в смеси.

Более точно показатель адиабаты смеси можно определить из выражения [34]

$$k_{\text{см}} = \frac{\lg p_{\Sigma}/p_{\Sigma}}{\lg p_{\Sigma}/p_{\Sigma} + \lg \sum y_i c_{pi} - \lg \sum [y_i c_{pi} (p_{\Sigma}/p_i)^{(k_i - 1)/k_i}]} \quad (22)$$

Компоненты	Молярная доля компонента в смеси $y_i$	Молярная теплоемкость, кДж/кмоль		Показатель адиабаты $k_i = \frac{c_{pi}}{c_{vi}}$	Адиабатное расширение			Показатель адиабаты $k_{см}$	Действительное расширение с учетом потерь в детандере			Показатель политропы $m_{см}$		
		$c_{pi}$	$c_{vi}$		$y_i c_{pi}$	$(P_n/P_n)^{k_i-1}$	$\frac{k_i-1}{k_i} \frac{P_n}{P_n}$		$\frac{k_i-1}{k_i} \frac{P_n}{P_n}$	Начальные давления компонентов $P_i^1$	Конечные давления компонентов $P_i^2$		Адиабатное расширение $\Delta H_i^{ад}$ , кДж/кмоль	По уравнению (22)
1	$y_1$	$c_{p1}$	$c_{v1}$	$k_1$	$y_1 c_{p1}$	$(P_n/P_n)^{k_1-1}$	$\frac{k_1-1}{k_1} \frac{P_n}{P_n}$	$\frac{k_1-1}{k_1} \frac{P_n}{P_n}$	$y_1 c_{p1} (P_n/P_n)^{k_1-1}$	$P_1^1 = P_n y_1$	$P_1^2 = P_n y_1$	$\Delta H_1^{ад}$	$\Delta H_1^{пол}$	По уравнению (23)
2	$y_2$	$c_{p2}$	$c_{v2}$	$k_2$	$y_2 c_{p2}$	$(P_n/P_n)^{k_2-1}$	$\frac{k_2-1}{k_2} \frac{P_n}{P_n}$	$\frac{k_2-1}{k_2} \frac{P_n}{P_n}$	$y_2 c_{p2} (P_n/P_n)^{k_2-1}$	$P_2^1 = P_n y_2$	$P_2^2 = P_n y_2$	$\Delta H_2^{ад}$	$\Delta H_2^{пол}$	
$i$	$y_i$	$c_{pi}$	$c_{vi}$	$k_i$	$y_i c_{pi}$	$(P_n/P_n)^{k_i-1}$	$\frac{k_i-1}{k_i} \frac{P_n}{P_n}$	$\frac{k_i-1}{k_i} \frac{P_n}{P_n}$	$y_i c_{pi} (P_n/P_n)^{k_i-1}$	$P_i^1 = P_n y_i$	$P_i^2 = P_n y_i$	$\Delta H_i^{ад}$	$\Delta H_i^{пол}$	
		$\sum_{i=1}^n y_i c_{pi} = 1$			$\sum_{i=1}^n y_i c_{pi}$			$\frac{k_{см}-1}{k_{см}}$	$T_n^{ад} = T_n (P_n/P_n)^{k_{см}-1}$			$\sum_{i=1}^n \Delta H_i^{ад}$	$\sum_{i=1}^n \Delta H_i^{пол}$	$T_n^{пол} = T_n (P_n/P_n)^{m_{см}-1}$

Показатель политропы определяется из выражения

$$m_{см} = \frac{\lg P_n/P_n}{\lg P_n/P_n - \lg \left[ (P_n/P_n)^{k_{см}-1} / k_{см} + \frac{l_{ад}(1-\eta_{ад})}{T_n \sum y_i c_{pi}} \right]}, \quad (23)$$

где  $l_{ад}$  — работа адиабатного расширения многокомпонентной смеси, определяемая приближенно по методу аддитивности, кДж/кмоль;  $l_{ад} = \sum y_i \Delta H_i^{ад}$ ;  $\Delta H_i^{ад}$  — разность энтальпий компонентов, кДж/кмоль, взятая из диаграмм состояния компонентов в конце и в начале расширения в интервале изменения их парциальных давлений.

Тогда в соответствии с уравнением (21) температура газовой смеси в конце адиабатного процесса расширения определяется следующим образом:

$$T_n^{ад} = T_n (P_n/P_n)^{k_{см}-1/k_{см}},$$

а для политропического процесса соответственно

$$T_n^{пол} = T_n (P_n/P_n)^{m_{см}-1/m_{см}},$$

где значения  $k_{см}$  и  $m_{см}$  определяются по уравнениям (22) и (23).

Последовательность расчета процесса адиабатного расширения газовой смеси показана в табл. 4.

В случае конденсации каких-либо компонентов газовой смеси в процессе адиабатного расширения с отдачей внешней работы температуру смеси в конце процесса расширения  $T_n$  можно найти из условия внутреннего теплообмена компонентов при достижении равновесия [34]

$$\sum [y_i c_{pi} (T_i - T_n) + x_i r_i] = 0,$$

где  $r_i$  — теплота фазового превращения компонента при конденсации, определяемая при давлении  $P_i^1$ , кДж/кмоль.

В этом случае задача определения температуры смеси в конце расширения является более сложной и решается методом подбора.

## Глава II

### МЕТОДЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

В области криогенных температур для разделения и очистки газовых смесей широко используют такие процессы, как частичная конденсация, абсорбция, адсорбция и ректификация. Подробному рассмотрению этих процессов и методам их расчета посвящено значительное число работ [1, 16, 64, 77, 85, 90]. В большинстве случаев расчет процессов газоразделения связан с проведением достаточно сложных и трудоемких расчетов. Применение в последние годы машинных методов расчета позволило существенно ускорить их проведение и повысить точность. Расчеты процессов разделения газовых смесей с использованием ЭВМ рассматриваются в [34, 46, 56, 95].



## 5. ОСНОВЫ ТЕОРИИ МАССОПЕРЕДАЧИ

Процессы, применяемые при низкотемпературном разделении газовых смесей, являются массообменными, или диффузионными, процессами, так как в них участвуют две фазы: жидкая и парогазовая (конденсация, абсорбция и ректификация) и твердая и парогазовая (адсорбция). В процессе массообмена осуществляется переход вещества из одной фазы в другую в направлении достижения равновесия между двумя фазами. Движущей силой процесса массообмена является разность химических потенциалов, которую при инженерных расчетах удобнее выражать через разность концентраций разделяемых компонентов в паровой ( $y_p - y$ ) и жидкой ( $x - x_p$ ) фазах, которая определяется как разность между рабочими  $y, x$  и равновесными  $y_p, x_p$  концентрациями или равновесными и рабочими концентрациями в зависимости от того, какая из них больше. Переход вещества из одной фазы в другую осуществляется до момента достижения динамического равновесия, что требует достаточно большой продолжительности или поверхности контакта между фазами.

Элементарное количество вещества  $dM$ , перешедшее из одной фазы в другую за единицу времени через элемент поверхности контакта фаз  $dF$ , составит:

$$dM = K_y(y_p - y)dF; \quad (24)$$

$$dM = K_x(x - x_p)dF, \quad (25)$$

где  $K_y, K_x$  — коэффициенты массообмена, отнесенные к составу паровой и жидкой фаз соответственно;  $y_p$  — концентрация паровой фазы, равновесная концентрации жидкости  $x$ ;  $x_p$  — концентрация жидкой фазы, равновесная концентрации пара  $y$ .

Если в массообменном противоточном аппарате выделить бесконечно малый участок фазового контакта, образованный двумя плоскостями, перпендикулярными к направлению движения потоков, то материальный баланс этого участка может быть записан в виде

$$dM = Gdy = -Ldx, \quad (26)$$

где  $G$  — расход парогазового потока, кмоль/ч;  $L$  — расход потока жидкости, кмоль/ч.

Интегрируя уравнение (26) в пределах всего аппарата при  $G = \text{const}$  и  $L = \text{const}$ , получим

$$M = G(y_x - y_n) = L(x_n - x_n), \quad (27)$$

где  $y_n, y_x$  — начальная и конечная концентрация компонента в газовой фазе соответственно;  $x_n, x_x$  — начальная и конечная концентрация компонента в жидкой фазе соответственно.

На основании уравнения (27) для части массообменного противоточного аппарата выше любого произвольного сечения можно записать следующее уравнение:

$$G(y_x - y) = L(x_n - x),$$

откуда

$$y = \frac{L}{G}x + \left(y_n - \frac{L}{G}x_n\right). \quad (28)$$

Полученное уравнение (28) при  $L = \text{const}$  и  $G = \text{const}$  является уравнением прямой линии вида  $y = Ax + B$  с коэффициентом наклона прямой к оси абсцисс  $A = L/G$ . Оно позволяет графически в координатах  $x - y$  представить связь между концентрациями вещества в контактирующих фазах и носит название рабочей линии или линии рабочих концентраций. В общем случае, когда  $A \neq \text{const}$  и  $B \neq \text{const}$ , рабочая линия является кривой. На рис. 12 показано графическое изображение массообменного процесса для двухфазной среды, при котором содержание вещества в газовой фазе ниже равновесного. Кроме рабочей линии в координатах  $x - y$  нанесена равновесная кривая  $y_p = f(x)$ , связывающая концентрации данного вещества в равновесных фазах. На рис. 12 можно найти значение движущей силы процесса, которая определяется разностью концентраций  $\Delta y = y_p - y$  или  $\Delta x = x - x_p$ , на отдельных участках массообменного аппарата.

На основании уравнений (24) и (26) можно записать следующее равенство:

$$Gdy = K_y(y_p - y)dF,$$

откуда

$$dF = \frac{Gdy}{K_y(y_p - y)},$$

или при  $G = \text{const}$  и  $K_y = \text{const}$ , интегрируя последнее уравнение применительно к участку аппарата, на котором концентрация вещества в паре меняется от  $y_n$  до  $y_x$ , получим

$$F = \frac{G}{K_y} \int_{y_n}^{y_x} \frac{dy}{y_p - y}. \quad (29)$$

Используя уравнение материального баланса (27), получим:

$$F = \frac{M}{K_y(y_x - y_n)} \int_{y_n}^{y_x} \frac{dy}{y_p - y};$$

$$M = K_y F (y_x - y_n) \int_{y_n}^{y_x} \frac{dy}{y_p - y}. \quad (30)$$

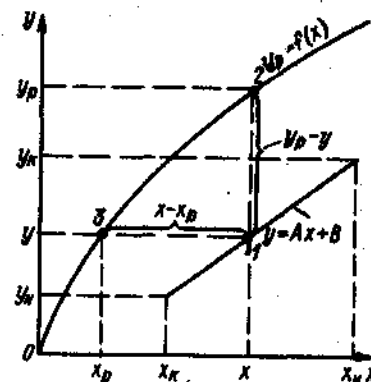


Рис. 12. Графическое изображение процесса массообмена для двухфазной среды

Уравнение (24) для всей поверхности контакта фаз  $F$  запишется в виде

$$M = K_y F \Delta y_m \quad (31)$$

где  $\Delta y_m$  — средняя движущая сила процесса массообмена.

Сравнивая уравнения (30) и (31), можно записать

$$\Delta y_m = (y_k - y_n) / \int_{y_n}^{y_k} \frac{dy}{y_p - y} \quad (32)$$

Выражая движущую силу через концентрацию  $x$  и используя зависимости (25) и (27), можно получить

$$\Delta x_m = (x_n - x_k) / \int_{x_k}^{x_n} \frac{dx}{x - x_p} \quad (33)$$

Из уравнений (32) и (33) могут быть получены значения общих чисел единиц переноса (ЧЕП), которые равны:

$$N_y = \int_{y_n}^{y_k} \frac{dy}{y_p - y} = \frac{y_k - y_n}{\Delta y_m} \quad (34)$$

$$N_x = \int_{x_k}^{x_n} \frac{dx}{x - x_p} = \frac{x_n - x_k}{\Delta x_m} \quad (35)$$

В уравнениях (34) и (35)  $dy$  и  $dx$  выражают изменение концентрации вещества в газовой или жидкой фазе, а величины в знаменателе подынтегральной дроби — движущую силу массообменного процесса. Таким образом, каждое из отношений показывает, сколько единиц вещества переходит в другую фазу при движущей силе, равной единице. В общем случае число единиц переноса определяется графическим интегрированием [87] и может быть использовано при расчете массообменных аппаратов. Если равновесная линия прямая, то ЧЕП может быть определено как средняя логарифмическая величина в заданных пределах концентраций.

Поверхность аппарата  $F$  можно выразить как произведение его объема на удельную поверхность контакта фаз в единице объема  $a_p$ . Тогда высота аппарата будет равна

$$H = \frac{F}{a_p S} \quad (36)$$

где  $S$  — площадь поперечного сечения аппарата,  $m^2$ .

Используя уравнения (29) и (36), можно записать

$$H = \frac{G}{a_p S K_y} \int_{y_n}^{y_k} \frac{dy}{y_p - y} \quad (37)$$

Так как в уравнении (37) значение интеграла выражает некоторое число единиц переноса, то отношение, стоящее перед знаком интеграла, будет представлять собой высоту, эквивалентную одной единице переноса (ВЕП). Если обозначить ее через  $h_3$ , то общая высота аппарата будет равна

$$H = h_3 N_y$$

а при расчете этого же процесса по жидкой фазе

$$H = h'_3 N_x$$

Значения  $h_3$  или  $h'_3$  определяются на основании опытных данных, они отражают кинетику процесса.

Таким образом, если исходя из экспериментальных данных известно значение  $h_3$ , то, определив число единиц переноса в заданных пределах для рассчитываемого процесса, можно рассчитать высоту аппарата.

Метод числа единиц переноса является наиболее удобным при расчетах ректификационных колонн с непрерывной организацией контакта фаз. Экспериментальные значения  $h_3$  и  $h'_3$  для некоторых типов насадок и различных смесей приводятся в [28, 64, 80].

В общем виде уравнение теплопередачи (31) аналогично общему уравнению теплопередачи вида  $Q = kF\Delta T$ , где  $k$  — коэффициент теплопередачи,  $Вт/(m^2 \cdot K)$ ;  $F$  — поверхность теплопередачи,  $m^2$ ;  $\Delta T$  — средняя разность температур между потоками,  $K$ . Коэффициент теплопередачи подобно коэффициенту теплопередачи является сложной функцией свойств веществ, гидродинамических условий при массообмене и т. д. Подобно тому как коэффициент теплопередачи выражается через частные коэффициенты теплоотдачи, величины  $K_y$  и  $K_x$  могут быть выражены через частные коэффициенты теплопередачи в жидкой и газовой фазах.

В пределах каждой фазы вещество переносится молекулярной и турбулентной диффузией. Согласно пленочной теории [68, 87], по обе стороны границы раздела фаз имеются пограничные слои с ламинарным движением, в которых имеет место молекулярная диффузия. В остальном объеме перенос вещества от ядра потока к пограничному слою осуществляется за счет конвективной диффузии. Схема изменения концентраций вблизи границы раздела фаз показана на рис. 13.

При установившемся процессе количество вещества, перемещающегося в каждой фазе к поверхности раздела фаз или от нее, можно выразить следующими уравнениями:

$$M = \beta_y (y_T - y) F; \quad (38)$$

$$M = \beta_x (x - x_T) F; \quad (39)$$

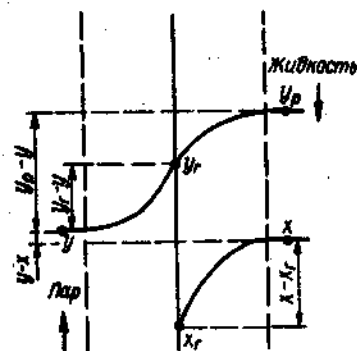


Рис. 13. Схема изменения концентраций вблизи границы раздела фаз при переходе вещества из одной фазы в другую

где  $\beta_y, \beta_x$  — коэффициенты массоотдачи в газовой и жидкой фазах, характеризующие интенсивность переноса вещества в каждой фазе;  $y_r, x_r$  — концентрации пара и жидкости на границе раздела фаз.

Как показано в работе [64], на границе раздела фаз практически существует равновесие между фазами и  $y_r = y_{p,r}$ , где  $y_{p,r}$  — концентрация вещества в газовой фазе на границе раздела фаз, равновесная концентрации жидкости  $x_r$ . Если равновесная линия прямая, то  $y_{p,r} = Kx_r$  и уравнение (39) можно записать в виде

$$M = \frac{\beta_x F}{K} (y_p - y_{p,r})$$

откуда

$$\frac{MK}{\beta_x F} = (y_p - y_{p,r})$$

а из уравнения (38)

$$\frac{M}{\beta_y F} = (y_{p,r} - y)$$

Складывая два последних уравнения, получим:

$$\frac{M}{F} \left( \frac{1}{\beta_y} + \frac{K}{\beta_x} \right) = y_p - y;$$

$$M = \frac{1}{1/\beta_y + K/\beta_x} F (y_p - y). \quad (40)$$

Сравнивая уравнение (40) с (31), получим соотношение между  $K_y$  и коэффициентами массоотдачи в каждой фазе

$$K_y = \frac{1}{1/\beta_y + K/\beta_x}. \quad (41)$$

Если выразить движущую силу процесса массопередачи через разность концентраций в жидкой фазе, то, проведя соответствующие преобразования, получим

$$K_x = \frac{1}{1/(\beta_y K) + 1/\beta_x}. \quad (42)$$

В том случае, если равновесная линия кривая, для нахождения  $K_y$  или  $K_x$  по  $\beta_y$  и  $\beta_x$  ее разбивают на отдельные участки, считая в пределах каждого участка прямой, и для каждого участка подсчитывают значение

$K_y$  или  $K_x$ . Если есть возможность определить  $\beta_y$  и  $\beta_x$ , то процесс массообмена может быть рассчитан с использованием уравнений (41) и (42).

По аналогии с коэффициентом теплопередачи коэффициент массопередачи определяется наименьшим значением частного коэффициента массоотдачи. Поэтому иногда в целях упрощения в качестве общего коэффициента массопередачи принимают то значение частного коэффициента массоотдачи, которое является определяющим. Для легко растворимой газовой среды при  $\beta_x \gg \beta_y$  можно принять, что  $K_y \approx \beta_y$ , а для труднорастворимой газовой фазы при  $\beta_x \ll \beta_y$  считать, что  $K_x \approx \beta_x$ .

Теоретический расчет коэффициентов массоотдачи, основанный на решении уравнения конвективной диффузии, возможен лишь для наиболее простых случаев движения жидкости. В связи с этим на практике пользуются либо эмпирическими зависимостями, либо полуэмпирическими, полученными с использованием теории подобия. В связи с этим часто экспериментальные данные по массоотдаче обобщаются с помощью теории подобия аналогично тому, как это проводится для теплоотдачи. Это объясняется общностью дифференциальных уравнений конвективной массоотдачи и теплоотдачи.

Метод расчета массообменных аппаратов исходя из коэффициентов массопередачи является наиболее совершенным. Однако пока еще имеется ограниченное число зависимостей, с помощью которых можно достаточно точно рассчитать коэффициенты массоотдачи и массопередачи для массообменных аппаратов, используемых в технике низкотемпературного разделения газовых смесей. Поэтому в большинстве случаев расчет процессов разделения ведут с точки зрения статистики процесса, а кинетические особенности учитывают введением эмпирического коэффициента эффективности (коэффициента обогащения) тарелки (см. п. 9).

Как уже отмечалось, одним из процессов массопередачи, применяемым в криогенных газоразделительных установках, является процесс конденсации. Он может быть организован в виде однократной конденсации, осуществляемой без отвода образующегося конденсата, или фракционированной конденсации, при которой происходит непрерывный отвод конденсата из парового потока. Применительно к разделению бинарных смесей этот процесс подробно рассмотрен в работах [64, 82].

## 6. НЕПРЕРЫВНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ\*

В аппаратах промышленных газоразделительных установок, разделяющих многокомпонентные смеси, в зависимости от гидродинамических условий процесса различают два варианта непрерывной конденсации: прямоточную и противоточную.

Газовая смесь, охлаждаемая в аппаратах криогенных газоразделительных установок, может частично конденсироваться. Этот процесс сопровождается частичным разделением смеси, при котором конденсат

\* Данный параграф написан совместно с А. Е. Кабанюком.

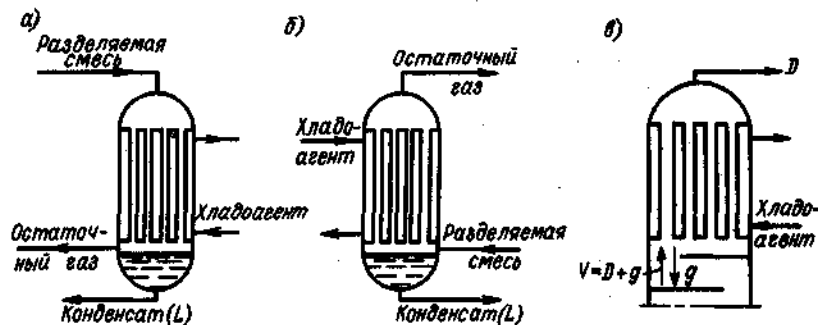


Рис. 14. Схема процесса частичной конденсации: а — прямоточная конденсация; б — противоточная конденсация; в — противоточная конденсация ректификационной колонны

обогащается высококипящими компонентами, а несконденсировавшаяся часть — низкокипящими. Частичную конденсацию газовой смеси можно осуществлять двумя способами — прямоточной или противоточной конденсацией.

**Прямоточная конденсация.** На рис. 14, а показана схема прямоточного конденсатора. При частичной прямоточной конденсации разделяемая смесь и образующийся конденсат движутся по трубкам конденсатора в одном направлении. При прямоточной конденсации пар во всех сечениях разделительного аппарата находится в равновесии со стекающей жидкостью. Самая низкая температура, одинаковая для пара и конденсата, будет в нижней части аппарата, где обе фазы (пар и жидкость) также будут находиться в равновесии. В процессе прямоточной конденсации вся образовавшаяся жидкость охлаждается до наименьшей температуры процесса, что позволяет получить в ней максимальное количество низкокипящего компонента, которое достижимо при конденсации. В остаточном газе в этом случае будет находиться максимально возможное количество наименее летучего компонента. Расчет процесса разделения газовой смеси при прямоточной конденсации может быть произведен достаточно точно с использованием констант фазового равновесия  $K$ , которые устанавливают распределение отдельных компонентов между паровой и жидкой фазами. Эта методика расчета строится из предположения, что при прямоточной конденсации процесс приближается к процессу однократной конденсации, если для любого сечения конденсатора принять наличие равновесия между образующимся конденсатом и находящимся в этом сечении паром.

Расчет процесса разделения, при котором определяют материальные потоки, обычно ведется на  $m = 100$  кмоль разделяемой смеси.

Обозначим:  $L$  — количество конденсата, образовавшегося из  $m = 100$  кмоль разделяемой смеси при заданных температуре и давлении, кмоль;  $l_i$  — количество  $i$ -го компонента в образовавшемся конденсате, кмоль;  $x_i$ ,  $y_i$  — содержание  $i$ -го компонента в конденсате и остаточном газе соответственно, молярная доля;  $m_i$  — начальное количество  $i$ -го компонента в 100 кмоль разделяемой смеси.

Содержание  $i$ -го компонента в конденсате равно

$$x_i = l_i/L, \quad (43)$$

а в равновесном конденсату паре (остаточном газе) в конце процесса конденсации содержание  $i$ -го компонента составит

$$y_i = \frac{m_i - l_i}{m - L}. \quad (44)$$

Так как конденсат и остаточный газ находятся в состоянии равновесия, то

$$y_i/x_i = K_i.$$

Делением уравнения (44) на уравнение (43) получим

$$y_i/x_i = K_i = \frac{(m_i - l_i)L}{(m - L)l_i},$$

или

$$\frac{m_i}{l_i} = 1 + K_i \frac{m - L}{L}.$$

Решая последнее уравнение относительно  $l_i$ , получим зависимость, позволяющую вычислить количество  $i$ -го компонента, перешедшего в конденсат:

$$l_i = \frac{m_i}{1 + K_i \frac{m - L}{L}}. \quad (45)$$

По уравнению (45) количество  $i$ -го компонента в конденсате определяется в зависимости от его начального количества в исходной смеси и общего количества конденсата  $L$ . Число уравнений (45) определяется количеством компонентов разделяемой смеси. Поскольку в этом уравнении два неизвестных  $l_i$  и  $L$ , систему, содержащую  $n$  уравнений ( $n$  — число компонентов разделяемой смеси), приходится решать методом подбора.

Обычно расчет процесса прямоточной конденсации выполняется в такой последовательности:

1) по заданному составу смеси, давлению конденсации и температуре конденсата определяют константы фазового равновесия компонентов смеси;

2) принимают количество сконденсировавшегося газа  $L$ ; выбирается в пределах от 0 до 100 кмоль любое произвольное значение;

3) для принятого значения  $L$  определяют по уравнению (45) количество каждого компонента в конденсате  $l_i$ ;

4) если  $\sum l_i = L$ , то количество конденсата было выбрано правильно, если  $\sum l_i \neq L$ , то необходимо задаться новым значением  $L$  и повторить расчет в изложенной выше последовательности.

Обычно после проведения расчетов при двух или трех принятых значениях  $L$  искомое значение  $L$ , которое удовлетворяет условию  $\sum l_i = L$ , находят графическим интерполированием.

Таблица 5  
Табличная форма расчета прямооточной конденсации

Исходные данные для расчета		Константы фазового равновесия				Моли в исходной смеси				$P = \dots$ МПа	$T = \dots$ К
		$K_1$	$K_2$	...	$K_i$	$m_1$	$m_2$	...	$m_i$		
$L$	$\frac{m-L}{L}$	$A = 1 + K \frac{m-L}{L}$				$l_i = m_i/A_i$				$\Sigma l_i$	$\Delta = L - \Sigma l_i$
$L^{(1)}$	$\frac{m-L^{(1)}}{L^{(1)}}$	$A_1^{(1)}$	$A_2^{(1)}$	...	$A_i^{(1)}$	$l_1^{(1)}$	$l_2^{(1)}$	...	$l_i^{(1)}$	$\Sigma l_i^{(1)}$	$\Delta_1$
$L^{(2)}$	$\frac{m-L^{(2)}}{L^{(2)}}$	$A_1^{(2)}$	$A_2^{(2)}$	...	$A_i^{(2)}$	$l_1^{(2)}$	$l_2^{(2)}$	...	$l_i^{(2)}$	$\Sigma l_i^{(2)}$	$\Delta_2$
$L$	$\frac{m-L}{L}$	$A_1$	$A_2$	...	$A_i$	$l_1$	$l_2$	...	$l_i$	$\Sigma l_i$	$\Delta = 0$

Весь расчет процесса прямооточной конденсации удобно представить в табличной форме (табл. 5).

Расчет производится следующим образом. После заполнения исходных данных задаются двумя произвольными (но достаточно близкими к ожидаемому значению  $L$ ) значениями количества конденсата  $L^{(1)}$  и  $L^{(2)}$  и рассчитываются две соответствующие горизонтальные строки таблицы с определением  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ . При этом для облегчения вычисления  $A_i$  значение  $L$  принимается равным  $m/(z+1)$ , где  $z$  — удобная для расчета цифра (целая или кратная целой). Затем определяется истинное значение количества конденсата  $L$  из выражения

$$L = \frac{L^{(1)}\Delta_2 - L^{(2)}\Delta_1}{\Delta_2 - \Delta_1}$$

При этом  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  необходимо подставлять с тем знаком, с каким они получены из расчета. После этого производится поверочный расчет (третья горизонтальная строка) с определением полного материального баланса конденсации, причем значение  $\Delta$  должно равняться 0. В случае несоблюдения этого условия производится повторный поверочный расчет.

**Противоточная конденсация.** При противоточной конденсации (рис. 14, б, в) разделяемая смесь и конденсат движутся в противоположных направлениях. При этом жидкая фаза, стекающая вниз, и поднимающиеся вверх пары не находятся в состоянии равновесия. Температура жидкой фазы в этом случае ниже температуры паровой фазы. В результате наличия между фазами температурного напора улучшается процесс массообмена между ними. Жидкая фаза обогащается высококипящими компонентами за счет перехода последних из разделяемой смеси, а паровая фаза обедняется ими. Используя этот метод разделения газовой смеси, можно получить в данных условиях конденсат с максимально возможным количеством высококипящих компонентов, а остаточный газ — с наивысшим количеством низкокипящих компонентов.

Для расчета этого процесса пока нет достаточно строгой методики, и практически все методы расчета, предлагаемые различными авторами, основаны на ряде допущений.

Наиболее просто задача составления материального баланса процесса противоточной конденсации решается при условии, что поступающий на конденсацию газ охлажден до температуры, соответствующей точке росы, а отбираемый конденсат находится с ним в равновесии. Для этих условий, используя константы фазового равновесия, можно рассчитать состав конденсата и остаточного газа. Сущность расчета заключается в том, чтобы подобрать такое количество конденсата, при котором остаточный газ будет иметь температуру, заданную при расчете.

Расчет, как и для прямооточной конденсации, обычно ведут на 100 кмоль разделяемой смеси. При условии равновесия конденсата с поступающей на разделение газовой смесью степени извлечения (степени перехода в конденсат) отдельных компонентов обратно пропорциональны константам фазового равновесия этих компонентов, т. е. для любой пары компонентов разделяемой смеси может быть записано следующее уравнение:

$$\frac{C_i}{C_{i+1}} = \frac{K_{i+1}}{K_i}, \quad (46)$$

где  $C_i, C_{i+1}$  — степени извлечения  $i$ -го и  $i+1$ -го компонентов смеси соответственно;  $K_i, K_{i+1}$  — константы фазового равновесия этих компонентов, определяемые по давлению конденсации и температуре смеси, поступающей на разделение и находящейся в равновесии с отводимым конденсатом.

Справедливость равенства (46) может быть легко доказана, если разделяемая смесь и конденсат находятся в состоянии равновесия. В этом случае

$$y_i^0 = K_i x_i; \quad y_{i+1}^0 = K_{i+1} x_{i+1}, \quad (47)$$

где  $y_i^0, y_{i+1}^0$  — содержание  $i$ -го и  $i+1$ -го компонентов в исходной смеси в молярных долях, кмоль на 1 кмоль смеси.

Если расчет процесса конденсации ведется на 100 кмоль разделяемой смеси, то содержание компонентов в исходной смеси будет равно количеству этих компонентов в смеси. Тогда, обозначив количество  $i$ -го и  $i+1$ -го компонентов в конденсате соответственно  $l_i$  и  $l_{i+1}$ , можно записать следующие уравнения для степеней извлечения этих компонентов:

$$C_i = \frac{l_i}{y_i^0 \cdot 100}; \quad C_{i+1} = \frac{l_{i+1}}{y_{i+1}^0 \cdot 100}, \quad (48)$$

где

$$l_i = x_i L; \quad l_{i+1} = x_{i+1} L. \quad (49)$$

Заменяя в уравнении (48)  $l_i, l_{i+1}, y_i^0$  и  $y_{i+1}^0$  через их значения из уравнений (47) и (49), получим:

$$C_i = \frac{x_i L}{K_i x_i' 100}; C_{i+1} = \frac{x_{i+1} L}{K_{i+1} x_{i+1}' 100}$$

откуда

$$C_i = \frac{L}{K_i' 100}; C_{i+1} = \frac{L}{K_{i+1}' 100}$$

Поделив два последних уравнения одно на другое, будем иметь

$$\frac{C_i}{C_{i+1}} = \frac{K_{i+1}}{K_i}, \text{ или } C_i = C_{i+1} \frac{K_{i+1}}{K_i}$$

Если задаться степенью извлечения одного из компонентов смеси, то по уравнению (46) можно определить степени извлечения остальных компонентов. Зная степени извлечения всех компонентов смеси, можно найти количество каждого компонента в конденсате и общее количество конденсата  $L$ . Далее, исходя из количества остаточного газа, равного  $100 - L$ , и количества каждого компонента в остаточном газе определяется состав остаточного газа. При этом будет иметь место вполне определенная температура остаточного газа, соответствующая равновесию по остаточному газу. Если температура остаточного газа получится ниже заданной, то будет иметь место некоторый избыток конденсата, состав которого не будет находиться в равновесии с исходной смесью.

Как правило, в реальных условиях конденсации собирающийся в нижнем сечении аппарата конденсат не находится в равновесии с входящей исходной смесью, а имеет температуру ниже температуры входящей смеси. В этом случае рекомендуется для расчета процесса противоточной конденсации определять значения констант фазового равновесия, используемых в уравнении (46), по среднеарифметической температуре конденсации. Затем подбирают такие степени извлечения компонентов, при которых остаточный газ имел бы температуру, заданную для верха конденсатора.

Расчет процесса противоточной конденсации выполняется в определенной последовательности.

1. Исходя из состава разделяемой смеси, давления конденсации и средней температуры процесса охлаждения газа находят значения констант фазового равновесия для каждого компонента смеси.

В качестве средней температуры охлаждения газа принимают среднеарифметическую температуру между температурой остаточного газа и входящей на разделение смеси.

2. Задаются степенью извлечения основного компонента. Обычно в качестве основного компонента принимают самый высококипящий компонент смеси.

3. По принятой степени извлечения основного компонента, используя уравнение (46), рассчитывают степени извлечения остальных компонентов.

4. Используя уравнения (47)–(49), определяют количество каждого компонента в конденсате, состав конденсата и общее количество конденсата  $L$ , где  $L = \sum l_i$ .

5. Далее находят количество каждого конденсата в остаточном газе, общее количество остаточного газа, равное  $100 - L$ , и состав остаточного газа.

6. Для каждого компонента остаточного газа находят значение константы фазового равновесия  $K'$  по давлению конденсации и температуре остаточного газа. Если состав остаточного газа соответствует его заданной конечной температуре, то

$$\sum x_i = \sum y_i = \sum y_i / K_i = 1, \quad (50)$$

где  $x_i = y_i / K_i$  — содержание  $i$ -го компонента в конденсате, молярная доля;  $y_i$  — содержание  $i$ -го компонента в остаточном газе, молярная доля;  $K_i$  — константа фазового равновесия, взятая при давлении конденсации и температуре остаточного газа.

7. Если не соблюдается равенство (50), то задаются новым значением степени извлечения основного компонента и расчет повторяют в изложенной выше последовательности. При наличии равенства (50) или когда значение  $\sum y_i / K_i \approx 1$ , расчет заканчивают. Так как расчет процесса противоточной конденсации приходится вести методом последовательных приближений, то при современных методах расчета его удобнее и быстрее осуществить с использованием ЭВМ. Следует отметить, что рассмотренный метод расчета в известной степени является приближенным, но он достаточно точен, так как константы фазового равновесия компонентов смеси в ограниченном интервале температур изменяются незначительно.

Необходимо отметить, что хотя оба метода конденсации (прямоточной и противоточной) технически осуществить достаточно просто, их существенным недостатком является то, что в процессе конденсации исходная смесь разделяется лишь на отдельные фракции — жидкую и паровую, которые в своем составе содержат несколько компонентов. В этом случае основной компонент, находящийся в жидкой или паровой фракции, состоит в смеси с другими компонентами, для отделения которых требуется последующая ступень разделения.

Часто при проведении расчетов процесса противоточной конденсации приравнивают теплообменную поверхность конденсатора некоторому числу ректификационных тарелок [43]. Задавшись числом теоретических тарелок  $n$ , эквивалентным теплообменной поверхности конденсатора, и степенью извлечения  $S$  наименее летучего компонента, определяют фактор извлечения  $A$ . Для этой цели пользуются уравнением, в котором получена зависимость между величиной  $A = L/(VK)$ , степенью извлечения  $S$  и числом теоретических тарелок  $n$  для процесса абсорбции.

Исходя из уравнения (46) может быть получена зависимость

$$L/V = \frac{L_0}{100} = C_i K_i, \quad (51)$$

где  $L$  — общее количество конденсата, кмоль;  $V$  — общее количество несконденсировавшихся газов, кмоль;  $L_0$  — количество конденсата, прихо-

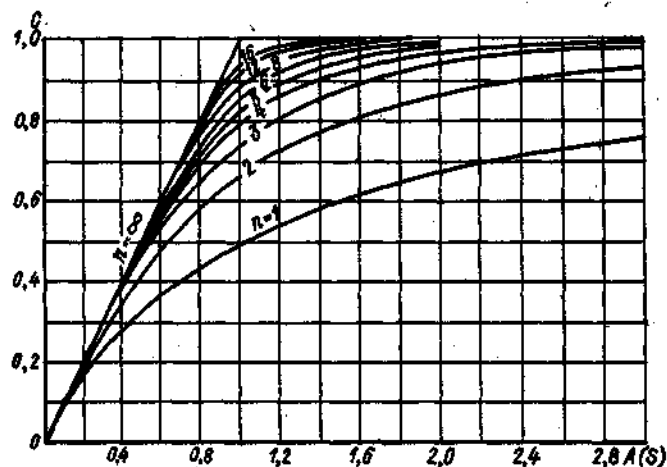


Рис. 15. Зависимость фактора извлечения  $A(S)$  от числа теоретических тарелок и степени извлечения

длежащие на 100 кмоль несконденсировавшихся газов;  $C_i$  — степень извлечения  $i$ -го компонента смеси, определяемая как  $C_i = L'_0/K_i \cdot 100$ .

С помощью уравнения (51) находят степени извлечения остальных компонентов разделяемой смеси, а затем составы и количества обеих фаз. Правильность расчета, т. е. соответствие температуры остаточного газа, проверяется наличием равенства  $\sum x_i = \sum y_i$ , где  $x_i = y_i/K_i$ . Расчет в этом случае ведется в определенной последовательности.

1. Выбирают основной компонент и задаются его степенью извлечения.

2. Эффективность поверхности массообмена конденсатора приравнивают определенному числу теоретических тарелок.

3. С помощью зависимостей  $C = f(A)$  для различных значений  $n$ , показанных на рис. 15, определяют фактор извлечения  $A$  и находят  $L/V$  для основного компонента.

4. По средней температуре (среднеарифметическая температура между температурами остаточного газа и исходной смеси) и давлению конденсации определяют константы фазового равновесия компонентов смеси.

5. По уравнению (51) определяют степени извлечения остальных компонентов смеси. Далее находят составы конденсата, остаточного газа и их количества.

6. По температуре остаточного газа и давлению конденсации определяют константы фазового равновесия каждого компонента и проверяют наличие равенства  $\sum x_i = \sum y_i$ .

В заключение необходимо отметить, что устойчивая работа противоточных конденсаторов в сильной мере зависит от скорости разделяемой смеси на входе в аппарат. При определенном значении скорости наступает явление захлебывания. В прямоточных конденсаторах можно

принимать более высокие значения скоростей для разделяемой смеси и достичь более высокой нагрузки, чем в противоточных.

Расчет противоточного конденсатора ректификационной колонны. При расчете ректификационной колонны при известном количестве питания исходя из необходимых условий разделения исходной смеси рассчитывают состав и количество верхнего и нижнего продукта.

Кроме того, по условиям работы массообменной насадки рассчитываются или принимается действительное флегмовое число, т. е. отношение количества флегмы к количеству верхнего продукта (дистиллята).

Таким образом, задачей расчета процесса противоточной конденсации (см. рис. 14, в) является определение температуры и состава паров, поднимающихся с верхней тарелки в трубы противоточного конденсатора, и флегмы, стекающей из труб конденсатора на верхнюю тарелку, что необходимо для дальнейшего расчета процессов теплообмена в конденсаторе и массообмена на насадке колонны.

Методика определения температуры и состава пара с верхней тарелки и флегмы при противоточной конденсации заключается в следующем.

Задано:  $d_1 + d_2 + \dots + d_i = D$  ( $d_i$  — количество  $i$ -го компонента в верхнем продукте, моль;  $D$  — количество верхнего продукта, моль);  $v_p = g/D$  — рабочее флегмовое число, моль/моль;  $p$  — рабочее давление в колонне, Па.

Найти: температуру и составы флегмы  $g$  и пара  $V$ , поднимающегося с верхней тарелки.

Материальный баланс конденсатора

$$V = D + g, \quad (52)$$

где

$$g = v_p D; \quad V = D(v_p + 1). \quad (53)$$

Для  $i$ -го компонента смеси материальный баланс в конденсаторе запишется в следующем виде:

$$(D + g)y_i^V = Dy_i^P + gx_i^f. \quad (54)$$

Принимаем, что потоки пара и флегмы, уходящие с верхней тарелки, имеют одинаковую температуру и находятся в состоянии равновесия. Тогда

$$\frac{y_i^V}{x_i^f} = K_i. \quad (55)$$

Решая уравнение (54) относительно  $y_i^V$  с учетом зависимостей (52), (53) и (55), получим

$$D(v_p + 1)y_i^V = Dy_i^P + v_p D \frac{y_i^V}{K_i}.$$

Отсюда

$$y_i^V = \frac{y_i^P}{v_p + 1 - v_p/K_i}. \quad (56)$$

Но так как  $\sum y_i^p = 1$ , то можно записать уравнение (56) в виде

$$\sum \frac{y_i^p}{v_p + 1 - v_p/K_i} = 1, \quad (57)$$

или

$$\sum \frac{d_i}{D + g - g/K_i} = 1. \quad (58)$$

Расчет по уравнению (57) или (58) производится в такой последовательности:

- 1) принимается температура пара, уходящего с верхней тарелки;
- 2) определяются константы фазового равновесия при рабочем давлении и принятой температуре;
- 3) рассчитывается состав пара, уходящего с верхней тарелки, по формуле (57) или (58);
- 4) путем подбора принятой температуры и соответствующих констант фазового равновесия добиваются, чтобы  $\sum y_i^p = 1$ .

## 7. АБСОРБЦИЯ

Абсорбция — это процесс разделения газовой смеси, осуществляемый путем избирательного поглощения отдельных компонентов смеси жидким поглотителем (абсорбентом) в результате контакта неравновесных потоков газа и абсорбента.

Этим методом особенно широко пользуются на начальной стадии разделения газовых смесей перед подачей смеси в криогенный блок, когда из нее необходимо удалить значительные количества  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и некоторые другие примеси, затрудняющие низкотемпературный процесс разделения. Данный метод получил определенное распространение и на стадии разделения некоторых газовых смесей при криогенных температурах. Это в первую очередь относится к таким смесям, как коксовый и конвертированный газы, при разделении которых низкотемпературная абсорбция применяется для очистки азотоводородной смеси от окиси углерода. При этом одновременно с окисью углерода удаляются и такие примеси, как метан, аргон и кислород, которые в значительном количестве наряду с окисью углерода содержатся в газе, поступающем в абсорбер. В качестве абсорбента для удаления этих примесей обычно используется жидкий азот.

Процесс абсорбции происходит в том случае, если парциальное давление извлекаемого компонента в исходной газовой смеси выше, чем в жидком абсорбенте. Различие в парциальном давлении извлекаемого компонента в газе и жидкости и будет той движущей силой, под действием которой происходит абсорбция. В связи с тем что парциальное давление компонентов пропорционально их концентрации, движущая сила этого процесса может измеряться также и величиной, характеризующей разность содержаний этих компонентов в жидкой и газовой фазах.

В зависимости от физико-химической основы абсорбционные процессы можно разделить на физическую и химическую абсорбцию (хемосорбция). Во втором случае происходит химическое взаимодействие между абсорбентом и извлекаемым компонентом смеси. Примерами физической абсорбции при низких температурах являются абсорбция  $\text{CO}_2$  метанолом, очистка азотоводородной смеси от  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{Ar}$  жидким азотом, абсорбция азота из сырого гелия промывкой жидким метаном и др.

Интенсивность поглощения извлекаемого компонента газовой смеси абсорбентом зависит от физико-химических свойств поглощаемого компонента и абсорбента, а также от температуры и давления процесса абсорбции. При незначительном содержании газа ( $x_i \rightarrow 0$ ) в растворе и небольших давлениях зависимость растворимости от давления описывается уравнением Генри

$$x_i = p_i/K_p, \quad (59)$$

где  $x_i$  — молярная доля  $i$ -го компонента в растворе;  $p_i$  — парциальное давление  $i$ -го компонента в газе, Па;  $K_p$  — коэффициент (постоянная) Генри, имеющий размерность давления и зависящий от свойств веществ, участвующих в процессе, и температуры.

Уравнение (59) справедливо лишь для бесконечно разбавленных растворов, когда летучесть растворенного газа совпадает с его парциальным давлением.

Обычно процессы низкотемпературной абсорбции при очистке коксового и конвертированного газов ведутся при  $p < 3,0$  МПа. В работе [51] отмечается, что повышение давления до 3,0 МПа приводит к отклонениям от закона Генри в пределах 10–30%.

Для определения растворимости газа при повышенных давлениях и небольшом содержании его в жидкости обычно используют уравнение Кричевского — Казарновского [29]

$$\ln(f_2/x_2) = \ln K_{p,0} + \frac{V_2(p - p_1^0)}{RT}, \quad (60)$$

где  $f_2$  — летучесть газа над раствором, Па;  $x_2$  — содержание растворенного газа в растворе, молярная доля;  $p_1^0$  — упругость насыщенного пара чистого растворителя при температуре раствора  $T$ , Па;  $K_{p,0}$  — константа Генри при  $p_1^0$  и  $T$ , Па;  $p$  — общее давление в процессе абсорбции, Па;  $V_2$  — парциальный молярный объем растворенного газа в бесконечно разбавленном растворе,  $\text{м}^3/\text{моль}$ .

С помощью уравнения (60) значения растворимости могут быть достаточно точно рассчитаны вплоть до очень высоких давлений.

При физической абсорбции эффективность процесса возрастает с увеличением давления, так как растворимость газа в абсорбенте близка к линейной зависимости от его давления. Необходимое количество абсорбента теоретически не зависит от содержания извлекаемого компонента в исходной смеси, так как с увеличением количества извлекаемого компонента возрастает его парциальное давление, а следовательно, и поглотительная способность раствора. На практике повышение



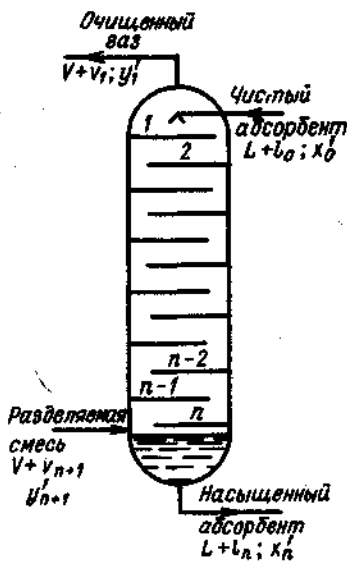


Рис. 16. Схема абсорбера

тарелок. Второй этап предусматривает гидродинамический расчет выбранного типа абсорбера, расчет кинетики процесса и определение габаритов абсорбера.

По технологическому оформлению абсорбционные процессы делятся на разомкнутые и циркуляционные. При криогенных температурах обычно применяют разомкнутые процессы абсорбции, в которых отсутствует стадия регенерации абсорбента. Такой процесс имеет определенные преимущества, заключающиеся в простоте аппаратурно-технологического оформления; обеспечении весьма тонкой очистки газа, так как используются абсорбенты (жидкий  $N_2$  или  $CH_4$ ), практически не содержащие извлекаемого компонента; наличии относительно небольших энергетических затрат на очистку, что обуславливается отсутствием затрат энергии на регенерацию.

Принципиальная схема абсорбера, работающего по разомкнутой схеме, показана на рис. 16. Исходная газовая смесь поступает в низ абсорбера, а сверху противотоком подается чистый абсорбент. По мере движения газовой смеси вверх в ней уменьшается содержание извлекаемых компонентов вследствие растворения их в абсорбенте. В результате разделения из верхней части аппарата отводится газовая смесь, свободная от компонентов, подлежащих извлечению, а из куба выводится абсорбент, насыщенный извлекаемыми примесями.

Определение необходимого числа теоретических тарелок для достижения заданной степени очистки газовой смеси может быть произведено графическим или аналитическим путем. Подробно эти вопросы для различных технологических схем процесса абсорбции рассмотрены в ра-

содержания примеси при неизменной высоте абсорбера приводит к некоторому увеличению подаваемого абсорбента.

Поглощение извлекаемого компонента из газа абсорбентом сопровождается выделением теплоты, значение которой равно теплоте растворения данного компонента в абсорбенте. При отсутствии данных о ее значении она может быть принята равной скрытой теплоте конденсации этого компонента.

При расчете абсорберов обычно задаются количеством исходной газовой смеси, ее составом, давлением, температурой, а также конечным содержанием извлекаемого компонента. На первом этапе расчета процесса абсорбции определяется необходимое количество абсорбента, составляется материальный баланс процесса абсорбции и определяется число теоретических

боте [65]. Рассмотрим лишь один из аналитических методов расчета, который был предложен Кремсером и применяется для расчета тарельчатых абсорберов при очистке коксового и конвертированного газов от окиси углерода [43, 74].

Примем следующие обозначения основных величин в соответствии с потоками, приведенными на рис. 16:  $V$  — количество нерастворившихся газов, моль;  $L$  — количество чистого абсорбента, моль;  $v$  — количество извлекаемого компонента в газе, моль;  $l$  — количество извлекаемого компонента в абсорбенте, моль;  $y$  — содержание извлекаемого компонента в газе;  $x$  — содержание извлекаемого компонента в абсорбенте;  $y'$  — относительное содержание извлекаемого компонента в газе, моль/моль нерастворившихся газов,  $y' = y/(1-y) = v/V$ ;  $x'$  — относительное содержание извлекаемого компонента в абсорбенте, моль/моль чистого абсорбента,  $x' = x/(1-x) = l/L$ ;  $y'_{n+1}$  — относительное содержание извлекаемого компонента в исходной смеси, моль/моль нерастворившихся газов;  $y'_1$  — относительное содержание извлекаемого компонента в нерастворившихся газах, моль/моль нерастворившихся газов;  $x'_n$  — относительное содержание извлекаемого компонента в насыщенном абсорбенте, моль/моль чистого абсорбента;  $x'_0$  — относительное содержание извлекаемого компонента в чистом абсорбенте, моль/моль чистого абсорбента.

Тогда в соответствии с принятыми обозначениями может быть записано уравнение материального баланса процесса абсорбции

$$V(y'_{n+1} - y'_1) = L(x'_n - x'_0), \quad (61)$$

или

$$L/V = \frac{y'_{n+1} - y'_1}{x'_n - x'_0}$$

Уравнение (61) является уравнением рабочей линии абсорбера. Если пренебречь изменением объема фаз по высоте абсорбера, то  $L/V = \text{const}$  и уравнение рабочей линии абсорбера будет уравнением прямой. Отношение  $L/V$  есть тангенс наклона рабочей линии абсорбера к оси абсцисс, координаты которой определяются значениями  $y'_{n+1}$ ,  $x'_n$ ,  $y'_1$  и  $x'_0$ . В диаграмме  $x-y$  для процесса абсорбции рабочая линия располагается выше равновесной кривой, так как для осуществления процесса необходимо, чтобы содержание извлекаемого компонента в жидкости было ниже равновесного значения.

При дальнейшем рассмотрении процесса абсорбции примем следующие допущения: количество извлекаемого компонента в чистом абсорбенте равно нулю, т. е.  $l_0 = 0$ ; процесс абсорбции изотермичен; количество газа и абсорбента по высоте абсорбера остается постоянным, т. е.  $L/V = \text{const}$ .

Составим уравнение материального баланса для верхней тарелки абсорбера:

$$l_1 = v_2 - v_1.$$

В случае равновесия

$$y' = Kx', \text{ но } y' = \frac{v_1}{V} \text{ и } x' = \frac{l_1}{L}$$

Тогда

$$\frac{v_1}{V} = K \frac{l_1}{L}; \text{ или } \frac{v_1}{V} = K \frac{v_2 - v_1}{L}$$

Решая последнее уравнение относительно  $v_2$ , будем иметь

$$v_2 = \frac{v_1(L + KV)}{KV}$$

Обозначим  $\frac{L}{KV} = A$ , где  $A$  — фактор абсорбции. Тогда окончательное уравнение для определения  $v_2$  запишется в виде

$$v_2 = v_1(A + 1). \quad (62)$$

Для второй тарелки из условия равновесия можно записать, что

$$\frac{v_3}{V} = K \frac{l_2}{L}, \text{ или } \frac{v_3}{V} = K \frac{v_3 - v_1}{L},$$

откуда

$$v_3 = \frac{Lv_2 + KVv_1}{KV} = Av_2 + v_1.$$

Подставив в последнее уравнение  $v_2$ , полученное из уравнения (62), запишем:

$$v_3 = v_1(A^2 + A + 1).$$

Если составить материальный баланс для первых трех тарелок и произвести аналогичные преобразования, то  $v_4$  — количество извлекаемого компонента в газе, поступающем на третью тарелку, получим равным

$$v_4 = v_1(A^3 + A^2 + A + 1).$$

При наличии в абсорбере  $n$  тарелок получаем

$$v_{n+1} = v_1(A^n + A^{n-1} + A^{n-2} + \dots + A + 1),$$

или

$$v_{n+1} = v_1 \frac{A^{n+1} - 1}{A - 1}. \quad (63)$$

Если известны начальное количество извлекаемого компонента в исходной смеси и его конечное количество в нерастворившихся газах (обычно эти значения заданы при расчёте), то можно определить его степень извлечения по уравнению

$$C = \frac{v_{n+1} - v_1}{v_{n+1}}, \quad (64)$$

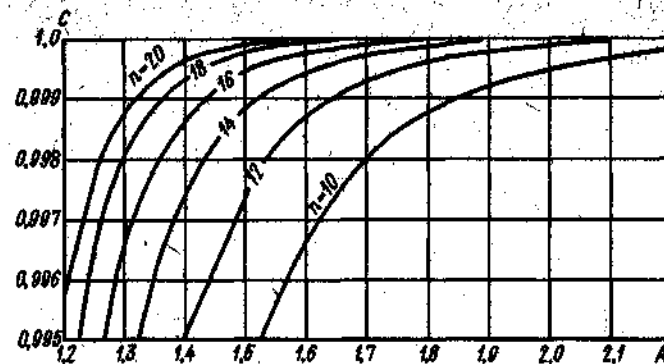


Рис. 17. Зависимость  $C = f(A)$  для высоких значений степеней извлечения

откуда

$$v_1 = v_{n+1}(1 - C). \quad (65)$$

Подставив значение  $v_1$  из уравнения (65) в уравнение (63), получим

$$1 = (1 - C) \frac{A^{n+1} - 1}{A - 1},$$

откуда

$$C = \frac{A^{n+1} - A}{A^{n+1} - 1}; \quad (66)$$

$$n = \frac{\lg \frac{A - C}{1 - C}}{\lg A} - 1. \quad (67)$$

Используя уравнения (66) и (67), можно аналитическим путем рассчитать число теоретических тарелок, необходимых для получения заданной степени извлечения целевого компонента. На рис. 15 показаны зависимости вида  $C = f(A)$ , полученные для различных значений  $n$ , которые рассчитаны по уравнению (66).

Для процессов низкотемпературной абсорбции (например, отмывка  $\text{CO}$  жидким  $\text{N}_2$ ) характерно наличие весьма незначительного содержания извлекаемого компонента в газе, отводимом из верхней части абсорбера. В этих случаях степень извлечения целевого компонента обычно больше 0,99. Зависимость  $C = f(A)$  для высоких значений степеней извлечения  $C = 0,995 \div 1,0$  при различных значениях  $n$  показана на рис. 17.

Часто при разделении многокомпонентной смеси методом абсорбции из исходной смеси поглощается не один, а несколько компонентов. Вопросы абсорбции для многокомпонентных смесей рассмотрены в работах [65, 68]. Если для наиболее летучего компонента из числа извлекаемых методом абсорбции обеспечена заданная степень извлечения, то

для всех остальных менее летучих компонентов будет достигнута более высокая степень извлечения.

Расчет абсорбции многокомпонентной смеси с достаточной степенью точности может быть выполнен из предположения

$$L/V \approx A_i K_i, \quad (68)$$

Согласно методике, изложенной в работе [68], расчет процесса абсорбции многокомпонентной смеси ведется в определенном порядке.

По давлению и температуре абсорбции определяют значения констант равновесия извлекаемых компонентов. Затем задаются степенью извлечения наиболее летучего компонента. По графику Кремсера (см. рис. 15 или 17) находят по заданной степени извлечения наиболее летучего компонента и принятому числу теоретических тарелок значение фактора абсорбции  $A$  и по уравнению (68) рассчитывают значение отношения  $L/V$ . Для всех остальных компонентов факторы абсорбции определяют по уравнению (68). По рассчитанным значениям  $A_i$  для принятого значения  $n$  по рис. 15 или 17 определяют степени извлечения  $C_i$  остальных компонентов. Полученные значения являются теоретически возможными степенями извлечения компонентов, при которых состав отходящего газа находится в равновесии с чистым абсорбентом. Определение действительного коэффициента извлечения  $C_{oi}$   $i$ -го компонента из исходной газовой смеси производится по уравнению

$$\frac{C_{oi}}{C_i} \approx 1 - \frac{K_i x_{oi}}{y_{(n+1)}}$$

где  $y_{(n+1)}$  — относительное содержание  $i$ -го компонента в исходном газе, моль/моль нерастворившихся газов;  $x_{oi}$  — относительное содержание  $i$ -го компонента в чистом абсорбенте, моль/моль чистого абсорбента.

Для разделения газовых смесей с помощью процесса абсорбции при криогенных температурах (отмывка CO жидким  $N_2$ ) обычно используются тарельчатые абсорберы с ситчатыми тарелками. Конструкция ситчатых тарелок в этих абсорберах такая же, как и в ректификационных колоннах воздухоразделительных установок. Методика гидродинамического расчета таких колонн достаточно подробно изложена в работах [64, 87] и может быть рекомендована для расчета абсорберов с ситчатыми тарелками. Там же приводятся основные размеры нормализованных колонн и даются соотношения, позволяющие определить размеры тарелки и ее отдельных элементов. При этом, как отмечено в работе [68], в связи с интенсивным пенообразованием рекомендуется принимать значения скоростей в сопоставимых сечениях для абсорберов с колпачковыми тарелками в 1,1–1,12 раза и с ситчатыми тарелками в 1,15–1,19 раза меньше, чем в ректификационных колоннах.

## 8. АДСОРБЦИЯ

Адсорбция — это селективное поглощение газов, паров или растворенных веществ поверхностью твердых поглотителей (адсорбентов).

Этот метод разделения газовых смесей получил определенное распространение в промышленности при низких значениях парциальных давлений извлекаемых компонентов. В технике низкотемпературного разделения газовых смесей он достаточно широко применяется как на стадии предварительной очистки газовой смеси перед подачей в криогенный блок, так и на стадии окончательной очистки извлекаемого компонента, когда требуется очистить его от незначительного количества примесей других компонентов.

На стадии предварительного разделения газовой смеси этот способ используют при осушке воздуха, природного и конвертированного газов, а также других газовых смесей, применяя такие адсорбенты, как силикагель, алюмогель и синтетические цеолиты [64, 90]. В некоторых случаях одновременно с осушкой производится адсорбция из газовой смеси и незначительного количества других примесей, например  $CO_2$ ,  $H_2S$  и углеводородов. При криогенных температурах метод адсорбции получил наибольшее распространение при очистке гелия, неона и водорода от небольших количеств азота, кислорода и метана, а также гелия от примесей неона и водорода. Этот метод применяется при очистке от примесей и других газов, таких как аргон, криптон и ксенон [16, 90].

В зависимости от характера взаимодействия поглощаемого вещества (адсорбата) с поглотителем (адсорбентом) различают физическую адсорбцию и хемосорбцию. При хемосорбции осуществляется химическое взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом, сопровождающееся образованием нового химического соединения на поверхности адсорбата. Физическая адсорбция определяется неуровновешенностью молекулярных сил на границе фаз. В результате взаимного притяжения молекул адсорбента и адсорбата молекулы поверхностного слоя удерживают молекулы адсорбата, что приводит к уменьшению содержания последнего в фазе, граничащей с адсорбентом. Адсорбция является экзотермическим процессом. Выделяющаяся при этом теплота носит название теплоты адсорбции. Примерные значения теплот адсорбции основных газов приводятся в работах [16, 77].

Различают периодическую адсорбцию и непрерывную. В связи с тем что при адсорбционной очистке криогенных газов из смеси удаляется относительно небольшое количество примесей и объемы газовой смеси, поступающей на очистку, невелики, для их очистки обычно применяют периодическую адсорбцию.

В качестве адсорбентов используют вещества с развитой поверхностью, которая образована капиллярными порами молекулярных размеров. К таким веществам относятся активированные угли, силикагели, алюмогели и синтетические цеолиты. Все эти вещества отличаются сравнительно высокой адсорбционной активностью и относительно легко десорбируются. Последние из вышеназванных адсорбентов — синтетические цеолиты — в настоящее время получили значительное промышленное распространение. Являясь кристаллическими алюмосиликатами натрия и кальция, они после удаления кристаллизационной воды сохраняют свою кристаллическую структуру. При этом между элементами, составляющими кристаллическую решетку, образуют-

ся полости (пустоты) и каналы (окна), которые соединяются между собой и с поверхностью. Молекулы, размер которых меньше размеров окон, проникают в полости кристаллической структуры и адсорбируются цеолитом.

На практике требования к выбору применяемого адсорбента обычно сводятся к следующему: наличие высокой адсорбционной емкости по отношению к адсорбируемым примесям; возможность максимального снижения концентрации примесей в очищаемом газе; наличие высокой избирательной способности к поглощаемому компоненту; низкая стоимость и высокая механическая прочность; обеспечение легкости десорбции примесей, что позволяет упростить процесс регенерации и снизить стоимость оборудования для его осуществления.

Любой адсорбционный процесс включает ряд обязательных стадий и в первую очередь стадии адсорбции и десорбции. Поэтому для обоснованного проведения расчета этого процесса в целом необходимо располагать данными по равновесным кинетическим и динамическим закономерностям для каждой отдельной стадии.

Адсорбционная способность при поглощении отдельного компонента или компонентов из разделяемой смеси зависит не только от вида адсорбента, но и от его пористой структуры, природы поглощаемого вещества, его парциального давления и температуры. Понижение температуры и рост давления приводят к увеличению количества адсорбируемого вещества.

При равновесии для используемой пары адсорбент — адсорбат адсорбционная способность вещества  $a$  является функцией парциального давления  $p$  (или концентрации  $c$ ) и температуры  $T$ :

$$a = f(p, T). \quad (69)$$

Уравнение (69) является термическим уравнением адсорбции. Часто для характеристики адсорбентов используют зависимость адсорбционной способности от парциального давления (или концентрации) при постоянной температуре. Изотерма адсорбции выражает максимальную статическую емкость адсорбента. Уравнение изотермы адсорбции в общем виде при  $T = \text{const}$  запишется так:

$$a = f(p).$$

В зависимости от структуры адсорбентов и характерных особенностей процесса адсорбции изотермы адсорбции в координатах  $a - p$  могут иметь различную конфигурацию. Основные типы изотерм адсорбции рассмотрены в работах [2, 30]. Там же отмечается, что, несмотря на большое число работ, посвященных процессу адсорбции, пока еще не создана единая теория равновесной адсорбции, которая позволила бы получить аналитическую зависимость, справедливую для широкого диапазона изменения  $a$ ,  $p$  и  $T$  и одновременно учитывающую все многообразие процессов адсорбции. Отдельные теории адсорбции, уравнения для расчета изотерм адсорбции, рекомендованные различными авторами, и границы их применимости излагаются в работах [2, 10, 16, 30].

В действительных условиях на процесс адсорбции оказывают влияние кинетические факторы. Кинетика адсорбции рассматривает вопросы

скорости поглощения вещества единичными зернами или тонкими слоями, состоящими из нескольких зерен. Основной кинетической зависимостью является изменение адсорбционной емкости  $a$  адсорбента от времени  $t$ , и эта зависимость  $a = f(t)$  носит название кинетической кривой. Проникновение адсорбата внутрь зерна адсорбента является диффузионным процессом, скорость которого складывается из нескольких стадий: скорости подвода молекул адсорбата к внешней поверхности зерен адсорбента — внешняя диффузия; скорости перемещения молекул адсорбата по порам внутри зерен адсорбента — внутренняя диффузия; скорости собственно адсорбции.

Собственно адсорбция протекает практически мгновенно и поэтому не лимитирует скорость процесса в целом.

В общем случае, когда процесс массообмена лимитируется внешней и внутренней диффузией, уравнение кинетики адсорбции имеет вид [2]

$$\frac{da}{dt} = \beta_0 [c_0 - \bar{c}(a)],$$

где  $t$  — время адсорбции;  $c_0$  — начальная концентрация адсорбата в газовом потоке;  $\bar{c}(a)$  — средняя концентрация вещества внутри зерна, равновесная со средним значением адсорбции  $a$ ;  $\beta_0$  — общий кинетический коэффициент массопередачи, определяемый из уравнения для общего сопротивления системы

$$1/\beta_0 = 1/\beta_r + 1/\beta_t,$$

где  $1/\beta_r$  — сопротивление газовой пленки;  $1/\beta_t$  — сопротивление твердой фазы;  $\beta_r$ ,  $\beta_t$  — кинетические коэффициенты внешнего и внутреннего массообмена соответственно.

В зависимости от конкретных условий скорость процесса адсорбции можно лимитировать только скоростью внешней диффузии либо только скоростью внутренней диффузии или зависеть от обеих стадий.

Значение  $\beta_0$  обычно определяется из опытов по изучению начальной стадии динамики адсорбции.

В работе [2] для ориентировочного определения  $\beta_r$  рекомендуется зависимость вида

$$\beta_r = w^{0.5} d^{-1.5},$$

где  $w$  — скорость газового потока, м/мин;  $d$  — диаметр зерна адсорбента, м, а для определения  $\beta_t$  при наличии коэффициента внутренней диффузии  $D_i$  — уравнение

$$\beta_t = 4\pi^2 \frac{D_i}{d^2}.$$

Наиболее распространенным способом адсорбционной очистки или разделения газовой смеси является продувка газа через покоящийся слой адсорбента. При продувке газа через слой адсорбента в газовой и твердой фазах образуется концентрационное поле поглощаемого вещества. Распределение его во времени в слое адсорбента определяется с помощью теории динамики адсорбции. В общем случае для решения задачи распределения адсорбированного вещества по длине слоя адсор-

бента во времени необходимо составить систему дифференциальных уравнений материального баланса вещества, кинетики адсорбции и изотермы равновесной адсорбции. Однако решение такой системы имеется лишь для некоторых наиболее простых частных случаев.

На практике для определения зависимости времени защитного действия  $\theta$  от длины слоя адсорбента  $L$  широко пользуются эмпирическим уравнением Н. А. Шилова, которое устанавливает линейную зависимость между ними:

$$\theta = K(L - h),$$

или

$$\theta = KL - \tau_0,$$

где  $K$  — коэффициент защитного действия слоя, ч/см;  $h$  — длина неиспользованного слоя, см;  $\tau_0$  — потеря времени защитного действия, ч.

Временем защитного действия слоя адсорбента называют время работы слоя до появления проскоковой концентрации (концентрация адсорбированного вещества за слоем адсорбента) на выходе из адсорбера.

Очистка газа, поступающего в адсорбер, происходит в ограниченной зоне слоя адсорбента, которая по мере насыщения адсорбатом перемещается в направлении движения газа, что приводит к послонной отработке адсорбента. Когда фронтальная граница работающей зоны достигнет конца слоя адсорбента, содержание примесей в очищенном газе превысит проскоковое и часть адсорбционной емкости слоя, определяемая длиной  $h$ , которая равна длине последней работающей зоны адсорбера, будет недоиспользована.

Количество вещества, поглощенного адсорбентом из смеси до наступления проскока, равно

$$V_{пр} = c_0 V \theta,$$

$V$  — объемный расход газового потока, м<sup>3</sup>/ч;  $c_0$  — исходное содержание примеси, объемная доля.

Расчет адсорбера обычно заключается в определении габаритных размеров, необходимого количества адсорбента, времени защитного действия адсорбера, распределения адсорбата по длине слоя адсорбента и во времени, гидравлического сопротивления, режима регенерации и энергетических затрат. Диаметр адсорбера определяется исходя из массового расхода газа  $G_r$ , проходящего через аппарат:

$$D = \sqrt{\frac{4G_r}{\pi w \rho \cdot 3600}}, \quad (70)$$

где  $G_r$  — массовый расход газа, кг/ч;  $w$  — скорость газа, м/с;  $\rho$  — плотность газового потока, кг/м<sup>3</sup>, при  $T$  и  $p$  адсорбции.

В работе [2] рекомендуется значения  $w$  для адсорберов периодического действия выбирать в пределах 0,1–0,5 м/с, а для адсорберов непрерывного действия — порядка 1,0 м/с. Ориентировочно необходимое количество адсорбента, если не учитывать кинетику адсорбции для

принятого времени  $\tau$  между переключениями адсорберов, может быть определено как

$$G_{адс} = \frac{V'_{пр} \tau}{a},$$

где  $a$  — поглотительная способность адсорбента при параметрах адсорбции (определяется по изотерме адсорбции), м<sup>3</sup>/кг;  $V'_{пр}$  — количество примесей, находящихся в очищаемом газе, м<sup>3</sup>/ч.

Исходя из насыпной массы адсорбента и рассчитанного количества  $G_{адс}$  определяется объем адсорбера, зная который, можно вычислить высоту слоя адсорбента в адсорбере при значении диаметра адсорбера  $D$ , полученном по уравнению (70).

Более подробные рекомендации по расчету адсорберов, анализу особенностей их работы, области промышленного применения и примеры расчетов промышленных адсорбционных установок приведены в работах [10, 16, 30, 58, 64, 67]. Характеристики основных адсорбентов и изотермы адсорбции криогенных продуктов, полученные на отечественных адсорбентах, даны в работах [16, 58, 77, 90].

Применение адсорбционных методов очистки и разделения газовых смесей обеспечивает высокую эффективность процесса при низких парциальных давлениях извлекаемых компонентов. В этих случаях, используя относительно небольшие количества адсорбента, возможно перерабатывать значительные объемы разделяемой смеси, достигая высокой степени очистки.

Однако широкое использование этого метода в промышленности ограничивается рядом недостатков, присущих ему, из которых наиболее существенными являются периодичность процесса очистки, относительно высокая стоимость регенерации и сравнительно низкая эффективность аппаратуры.

## 9. РЕКТИФИКАЦИЯ

С помощью метода фракционированной конденсации, как это показано в п. 6, практически невозможно добиться разделения многокомпонентной смеси с получением какого-либо компонента в чистом виде с достаточно высокой степенью извлечения. Методы абсорбции и адсорбции, которые были рассмотрены выше, позволяют решить эту задачу, но лишь в том случае, если содержание примесей, которые необходимо удалить при разделении, невелико. Наиболее эффективным способом разделения, позволяющим осуществить получение из газовой смеси одного или нескольких компонентов в чистом виде с высокой степенью извлечения, является ректификация.

Ректификация — это сложный диффузионный процесс, при котором между потоками жидкости и пара, движущимися навстречу друг другу, осуществляется тепло- и массообмен. В этом процессе при контакте жидкости с паром, содержащих одинаковые компоненты, но не находящихся в равновесии, будет происходить перераспределение компонентов смеси между фазами. При этом компонент из фазы, где его содержание

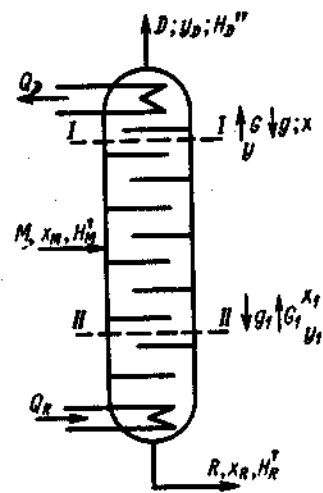


Рис. 18. Принципиальная схема тарельчатой ректификационной колонны

выше равновесного, будет переходить в фазу с содержанием ниже равновесного. Вследствие этого поднимающийся вверх по ректификационной колонне пар будет обогащаться более легколетучими компонентами, а стекающая вниз жидкость — менее летучими.

Смеси, разделяемые методом ректификации, могут быть простыми (бинарными) и многокомпонентными.

Ректификация бинарных смесей. Наиболее общий случай устройства ректификационной колонны, состоящей из двух частей, показан на рис. 18. Нижняя часть — исчерпывающая (или отгонная) и верхняя — укрепляющая (или концентрационная). В такой ректификационной колонне можно разделить бинарную смесь, компоненты которой имеют различные температуры кипения, или обеспечить разделение многокомпонентной смеси на две фракции.

Разделяемая смесь подается в среднюю часть колонны в виде жидкости, паров или смеси паров и жидкости. На каждой тарелке колонны обеспечивается контакт между парами, которые поступают на нее с вышележащей тарелки, и жидкостью, которая стекает на эту тарелку с вышележащей тарелки. В результате контакта двух фаз и имеющих место процессов тепло- и массообмена пары обогащаются низкокипящим компонентом, а жидкость — высококипящим.

Как отмечалось выше, изменение составов пара и жидкости на тарелке происходит при условии, что жидкость, вступающая в контакт с паром, содержит низкокипящего компонента больше, чем жидкость, равновесная с этим паром. При постоянстве давления в колонне это условие обеспечивается, если температура жидкости, входящей в контакт с паром, на тарелке ниже температуры пара. Отсюда следует, что температура в ректификационной колонне будет понижаться от тарелки к тарелке в направлении движения потока пара и возрастать в направлении движения жидкости.

Пары, отводимые с верха колонны, будут иметь наибольшее обогащение низкокипящим компонентом. Эти пары подвергаются полной или частичной конденсации за счет отвода тепла  $Q_D$ , при этом часть сконденсированных паров используется для орошения тарелок колонны, образуя поток флегмы, а дистиллят (жидкий или газообразный)  $D$  в качестве верхнего продукта разделения отводится из колонны. В низ колонны подводится тепло  $Q_R$ , за счет которого часть жидкости, собирающейся в кубе колонны, испаряется, обеспечивая необходимое количество пара для осуществления процесса ректификации в исчерпывающей части колонны. Другая часть жидкости,  $R$  (кубовый остаток)

отводится из куба исчерпывающей секции в виде второго нижнего продукта разделения. Если ректификационная колонна предназначена для получения только одного продукта либо для предварительного разделения смеси, то она может состоять из одной секции — исчерпывающей или укрепляющей.

При расчете ректификационных аппаратов со ступенчатой организацией контакта фаз исходят из понятия теоретической тарелки. Под такой тарелкой понимают ректификационную тарелку [64, 68, 77, 82], на которой происходит взаимодействие между паром и жидкостью при условии совершенного перемешивания жидкости на тарелке и пара над ней и под ней. Пар, уходящий с такой тарелки, находится в равновесии с жидкостью стекающей с тарелки.

Одной из основных целей расчета колонны является определение числа теоретических тарелок, необходимых для разделения исходной смеси с получением заданных составов дистиллята  $y_D$  и кубового остатка  $x_R$ . Наиболее простыми методами расчета являются графоаналитические методы, разработанные для бинарных смесей [64, 68, 77, 82].

При установившемся режиме, когда количество потоков  $M$ ,  $D$  и  $R$  остается неизменным, для колонны могут быть записаны уравнения материального баланса

$$M = D + R \quad (71)$$

и баланса по низкокипящему (или высококипящему) компоненту

$$Mx_M = Dy_D + Rx_R \quad (72)$$

где  $x_M$ ,  $y_D$ ,  $x_R$  — содержание низкокипящего компонента в исходной смеси, дистилляте и кубовом остатке соответственно.

Решая совместно уравнения (71) и (72), получим:

$$D = M \frac{x_M - x_R}{y_D - x_R}; \quad R = M \frac{y_D - x_M}{y_D - x_R} \quad (73)$$

Проведем в укрепляющей части колонны произвольное сечение  $I-I$  (рис. 18) и запишем уравнения материальных балансов для части колонны выше этого сечения.

Общий материальный баланс

$$G = g + D \quad (74)$$

Материальный баланс по низкокипящему компоненту

$$Gy = gx + Dy_D \quad (75)$$

где  $G$ ,  $g$  — количество пара и жидкости соответственно, проходящих через сечение  $I-I$  укрепляющей части колонны;  $y$ ,  $x$  — содержание низкокипящего компонента в паре и жидкости соответственно, проходящих через сечение  $I-I$ .

Уравнения (74) и (75) устанавливают зависимость между количествами пара и жидкости, проходящих через произвольное сечение  $I-I$  укрепляющей части колонны.

Решая совместно уравнения (74) и (75), получим

$$y = \frac{g}{g+D}x + \frac{D}{g+D}y_D. \quad (76)$$

Для упрощения расчетов часто принимают, что количество поднимающихся паров  $G$  и стекающей жидкости  $g$  постоянно по всей высоте в рассматриваемой секции колонны, т. е. в нашем случае тогда  $G = \text{const}$  и  $g = \text{const}$ . Отношение количества флегмы  $g$  к количеству дистиллята  $D$ , равное  $v = g/D$ , называют флегмовым числом. Тогда уравнение (76) может быть преобразовано в уравнение вида

$$y = \frac{v}{v+1}x + \frac{1}{v+1}y_D. \quad (77)$$

Уравнение (77) является уравнением прямой линии в координатах  $x-y$  и носит название рабочей линии укрепляющей части колонны. С помощью этого уравнения можно найти состав паров в любом сечении укрепляющей секции, если известен состав жидкости в этом сечении, и наоборот.

Для исчерпывающей части колонны также может быть получено уравнение, устанавливающее зависимость между количествами пара и жидкости и их составами для любого произвольного сечения колонны. Для получения этой зависимости проведем в исчерпывающей секции произвольное сечение  $II-II$  (рис. 18) и рассмотрим часть колонны, расположенную ниже этого сечения.

Материальный баланс колонны ниже сечения  $II-II$  запишется в виде

$$g_1 = G_1 + R, \quad (78)$$

а материальный баланс по низкокипящему компоненту

$$g_1 x_1 = G_1 y_1 + R x_R. \quad (79)$$

где  $G_1, g_1$  — количество пара и жидкости соответственно, проходящих через сечение  $II-II$  исчерпывающей части колонны;  $y_1, x_1$  — содержание низкокипящего компонента в паре и жидкости соответственно, проходящих через сечение  $II-II$ .

Решая совместно уравнения (78) и (79), получим

$$y_1 = \frac{g_1}{g_1 + R} x_1 - \frac{R}{g_1 + R} x_R. \quad (80)$$

Уравнение (80) является уравнением рабочей линии для исчерпывающей части колонны. Если для этой части колонны, так же как и для укрепляющей секции, принять постоянство потоков пара и жидкости по высоте колонны, то уравнение (80) при  $G_1 = \text{const}$  и  $g_1 = \text{const}$  будет уравнением прямой линии. Тогда, учитывая, что  $g_1 = M + g$ , уравнение (80) можно преобразовать с помощью уравнения (71) к виду

$$y_1 = \frac{M+g}{g+D} x_1 - \frac{M-D}{g+D} x_R.$$

Если обозначить  $M/D$  через  $u$  и учесть, что  $g/D = v$ , то можно записать последнее уравнение в виде

$$y_1 = \frac{u+v}{v+1} x_1 - \frac{u-1}{v+1} x_R. \quad (81)$$

Величина  $u$  может быть выражена через содержание низкокипящего компонента в разделяемой смеси  $x_M$  и в конечных продуктах разделения  $R$  и  $D$ . Используя ранее полученное уравнение (73), для отношения  $M/D$  будем иметь

$$u = \frac{M}{D} = \frac{y_D - x_R}{x_M - x_R}.$$

Для построения каждой рабочей линии необходимо знать любые две точки, через которые проходит прямая линия. Примем значение  $x = y_D$ ; тогда из уравнения (77) получим, что  $y = y_D$ . Точка  $D$  (рис. 19) с такими координатами лежит на диагонали, и ее положение зависит только от состава дистиллята. Для определения координат второй точки укрепляющей части колонны примем значение  $x = 0$ ; тогда из уравнения (77) получим, что  $y = y_D/(v+1)$ . Положение точки  $B$  на рис. 19 зависит от флегмового числа. С увеличением значения  $v$  точка  $B$  перемещается вниз и рабочая линия приближается к диагонали (прямая  $DB_2$ ). При  $v = \infty$  линия рабочих концентраций сливается с диагональю.

Если принять  $x_1 = x_R$ , то из уравнения (81) получим, что  $y_1 = x_R$ . Следовательно, линия рабочих концентраций исчерпывающей части колонны проходит через точку  $R$  (рис. 19), лежащую на диагонали с координатами  $x_1 = x_R$  и  $y_1 = x_R$ , положение которой зависит только от состава кубового остатка  $x_R$ .

Из рассмотрения уравнений (77) и (81), полагая  $x = x_1$  и  $y = y_1$ , путем несложных преобразований можно доказать, что если разделяемая смесь поступает в колонну в состоянии насыщенной жидкости, то рабочие линии колонны пересекаются в точке, которая лежит на перпендикуляре, восстановленном из точки, лежащей на оси абсцисс при значении  $x = x_M$ .

Исходя из вышесказанного, построение рабочих линий в диаграмме  $x-y$  можно произвести в определенной последовательности. Откладываем на оси абсцисс значения  $x_R$  и на оси ординат —  $y_D$ , которые определяют на диагонали местоположение точек  $R$  и  $D$ . На оси ординат откладываем отрезок  $BO = y_D/(v+1)$  и точку  $B$  соединяем с точкой  $D$ . На оси абсцисс откладываем значение  $x_M$  и восстанавливаем перпендикуляр до пересечения с прямой  $BD$ . Точку  $M$ , полученную при пересече-

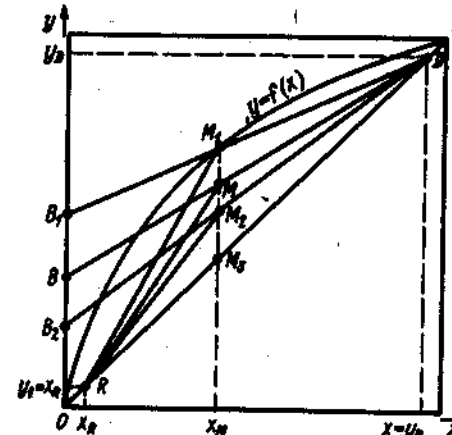


Рис. 19. Построение рабочих линий для исчерпывающей и укрепляющей частей ректификационной колонны

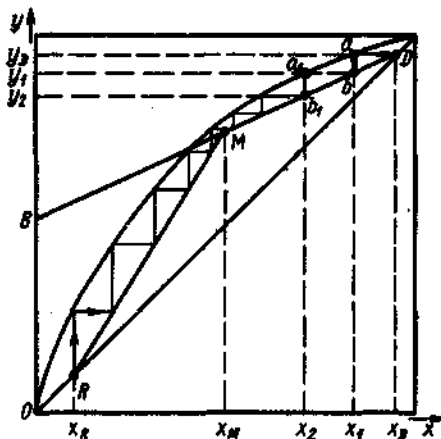


Рис. 20. Определение числа теоретических тарелок в  $x-y$ -диаграмме при разделении бинарной смеси

Состояние пара, уходящего с верхней тарелки укрепляющей колонны, характеризуется точкой  $D$  и соответствует содержанию в нем низкокипящего компонента  $y_D$ . При идеальном контакте пар, уходящий с этой тарелки, будет находиться в состоянии равновесия с жидкостью, стекающей на нижележащую тарелку. Состав этой жидкости определяется пересечением горизонтальной прямой, проведенной из точки  $D$  до кривой равновесия (рис. 20). Состав потоков пара и жидкости между тарелками определяется линией рабочих концентраций, поэтому, если из точки  $a$  опустить перпендикуляр до пересечения с линией  $DM$ , то ордината точки  $b$  будет соответствовать составу пара, встречающегося с потоком жидкости, сливающейся с первой тарелки. Этот пар должен находиться в равновесии с жидкостью, сливающейся на нижележащую тарелку, и горизонтальная прямая, проведенная из точки  $b$  до пересечения с кривой равновесия, определит местоположение точки  $a_1$ , абсцисса которой отвечает составу жидкости, сливающейся на нижележащую тарелку. Каждая ступень изменения концентраций на диаграмме  $x-y$  соответствует одной теоретической тарелке. Построив по данному методу ступенчатую линию между равновесной кривой и рабочей линией укрепляющей секции колонны от точки  $D$  до точки  $M$ , абсцисса которой соответствует составу разделяемой смеси, получим число теоретических тарелок для укрепляющей секции колонны. Аналогичное построение проводится и для исчерпывающей секции. При определении числа теоретических тарелок в качестве исходной точки для построения может быть взята точка, соответствующая составу продуктов на верхней тарелке или на тарелке питания для укрепляющей секции, либо точка, соответствующая составу кубового остатка или составу продуктов на тарелке питания для исчерпывающей секции. Из приведенного построения видно, что число теоретических тарелок зависит от положения рабочих линий исчерпывающей и укрепляющей секций колонны.

нии этих линий, соединяем с точкой  $R$ . Линии  $DM$  и  $MR$  будут рабочими линиями укрепляющей и исчерпывающей колонн. Наличие в координатах  $x-y$  кривой равновесия  $y = f(x)$ , построенной для рабочего давления колонны, и рабочих линий каждой секции дает возможность графически определить необходимое число теоретических тарелок в каждой секции. Кривая равновесия дает состав фаз, находящихся в равновесии на тарелках, а рабочие линии — состав жидкости и пара в любом произвольном сечении колонны между ее тарелками.

Как видно из рис. 19, возможны два предельных положения рабочих линий. При первом положении, когда точка из пересечения  $M_3$  лежит на диагонали, имеет место бесконечно большое флегмовое число ( $v = \infty$ ). Обе рабочие линии лежат на диагонали. Это условие соответствует работе ректификационной колонны без отбора дистиллята. Число теоретических тарелок в этом случае будет минимальным. При втором предельном положении рабочих линий точка их пересечения  $M_1$  лежит на равновесной кривой. При этом режиме пары, поступающие в укрепляющую секцию колонны, имеют состав, одинаковый с паром, равновесным поступающей на разделение жидкости. Для осуществления этого режима работы разделительный аппарат должен иметь бесконечно большое число теоретических тарелок, которые позволили бы создать бесконечно большую поверхность фазового контакта.

Если в уравнении (77) принять  $x = x_M$ , а  $y = y_M^p$ , то при питании ректификационной колонны насыщенной жидкостью

$$v_{\min} = \frac{y_D - y_M^p}{y_M^p - x_M}$$

где  $y_M^p$  — содержание низкокипящего компонента в парах, равновесных жидкости, поступающей в ректификационную колонну.

Уравнения (77) и (81) получены из условия постоянства количества поднимающегося пара и стекающей жидкости по высоте секции колонны. В действительности это условие не выполняется, так как теплота фазового превращения при кипении смесей различного состава по высоте колонны  $r \neq \text{const}$ . Учет изменения этих значений может быть произведен, если процесс ректификации рассчитывается по тепловой диаграмме  $H-x$ .

В дополнение к ранее записанным уравнениям (74) и (75) составим уравнение энергетического баланса для выделенного участка укрепляющей колонны:

$$GH'' = gH' + DH_D'' + Q_D \quad (82)$$

где  $H''$ ,  $H'$  — энтальпии пара и жидкости в сечении  $I-I$  (см. рис. 18) соответственно;  $H_D''$  — энтальпия дистиллята, отводимого из колонны;  $Q_D$  — тепло, отводимое в дефлегматоре.

Поскольку сечение  $I-I$  выбрано произвольно, то для любого сечения колонны будут справедливы равенства:

$$G - g = \text{const};$$

$$Gy - gx = \text{const};$$

$$GH'' - gH' = \text{const}.$$

Однако при этом следует иметь в виду, что значения  $G$  и  $g$  при различных значениях теплоты фазового превращения при кипении будут переменными.



Можно получить:

$$\frac{Gy - gx}{G - g} = x_{\text{пр}}; \quad (83)$$

$$\frac{CH'' - gH'}{G - g} = H_{\text{пр}}. \quad (84)$$

Уравнения (83) и (84) определяют в диаграмме  $H - x$  координаты некоторой точки, называемой полюсом  $P$ . Из этих уравнений может быть получено флегмовое отношение, равное

$$\frac{g}{G} = \frac{x_{\text{пр}} - y}{x_{\text{пр}} - x} = \frac{H_{\text{пр}} - H'}{H_{\text{пр}} - H''}.$$

Последнее уравнение представляет собой условие прохождения прямой в диаграмме  $H - x$  через три точки с координатами  $(x, H')$ ,  $(y, H'')$  и  $(x_{\text{пр}}, H_{\text{пр}})$ . Отсюда следует, что если точку  $P$  с координатами  $(x_{\text{пр}}, H_{\text{пр}})$  соединить в диаграмме  $H - x$  с точкой, лежащей на кривой кипения с координатами  $(x, H')$  и отвечающей составу жидкости в каком-то сечении колонны, то прямая, проведенная через эти точки, пересечет линию конденсации в точке, отвечающей составу пара в этом же сечении и определяемой координатами  $(y, H'')$ .

В соответствии с уравнениями (74), (75) и (82), используя зависимости (83) и (84) получим для укрепляющей части колонны координаты полюса:

$$x_{\text{пр}1} = y_D \text{ и } H_{\text{пр}1} = H_D + \frac{Q_D}{D} = H_D + q_D.$$

Уравнение энергетического баланса для части исчерпывающей колонны, расположенной ниже сечения  $II - II$ , запишется в виде

$$g_1 H_1' + Q_R = G_1 H_1'' + R H_R'. \quad (85)$$

Тогда, используя зависимости (83) - (85) и ранее полученные уравнения (78) и (79), получим координаты полюса для исчерпывающей части колонны:

$$x_{\text{пр}2} = x_R \text{ и } H_{\text{пр}2} = H_R - \frac{Q_R}{R} = H_R - q_R,$$

где  $q_R$  - количество теплоты на 1 кмоль кубового остатка  $R$ , передаваемого в кубе колонны.

Зная координаты полюсов  $P_1$  и  $P_2$ , можно произвести графический расчет колонны в диаграмме  $H - x$  с определением числа теоретических тарелок в укрепляющей и исчерпывающей секциях колонны. Линия, соединяющая два полюса  $P_1$  и  $P_2$ , носит название главной полюсной линии (главной линии полюсов). Если составить уравнение общего энергетического баланса колонны, то, используя уравнения (71) и (72), можно доказать, что точка ввода разделяемой смеси с координатами  $(H_M, x_M)$  лежит на главной линии полюсов, т. е. может быть получено уравнение прямой линии, проходящей через точки  $M$ ,  $P_1$  и  $P_2$ . Для построения

числа теоретических тарелок в  $H - x$  диаграмме на нее обычно дополнительно наносятся изобарные температурные кривые (рис. 21). На диаграмме  $H - x$  точки, соответствующие составам жидкости, стекающей с тарелки, и пара, уходящего с нее, лежат на одной изотерме. Точки же, соответствующие составам пара и жидкости между тарелками, т. е. жидкости, стекающей с тарелки, и пара, поднимающегося с нижележащей тарелки, расположены на линии, проходящей через полюс (на полюсном луче).

Рассмотрим последовательность построения числа теоретических тарелок для укрепляющей секции при движении по колонне сверху вниз.

Из точки  $1$ , лежащей на изобаре конденсации и соответствующей составу дистиллята  $y_D$ , проводим вертикаль до пересечения с кривой конденсации. Ордината этой точки  $T_1$  соответствует температуре дистиллята, уходящего из колонны. Так как жидкость, стекающая с первой тарелки на нижележащую, должна быть при условии идеального контакта в равновесии с паром состава  $y_D$ , то ее состав определится пересечением изотермы  $T_1$  с кривой испарения. На тепловой диаграмме этому составу жидкости соответствует точка 2. Соединив ее с полюсом  $P_1$  на пересечении линии  $P_1 - 2$  с линией конденсации, получим точку 3, которая определяет состав пара, входящего на первую тарелку, т. е. в том же сечении колонны, в котором находится жидкость состава  $x_2$ . Для нахождения жидкости, равновесной пару, состав которого определяется точкой 3, строим изотерму  $T_2$  и т. д. Продолжаем построение до тех пор, пока очередная изотерма, построенная в части диаграммы, соответствующей изменению составов жидкости и пара для укрепляющей части колонны, не пересечет главную полюсную линию. Число изотерм, построенных в этой части колонны, до пересечения с главной полюсной линией будет соответствовать числу теоретических тарелок. Аналогичным образом построение изотерм (определение числа теоретических тарелок) производится и в исчерпывающей секции колонны.

Из рис. 21 видно, что значения  $Q_D$ ,  $Q_R$  и число теоретических тарелок для получения продуктов разделения заданного состава тесно связаны между собой. Если полюс  $P_1$  будет перемещаться вверх, то коли-

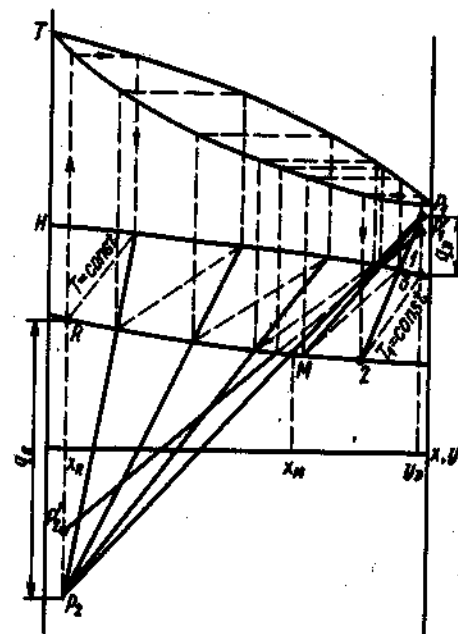


Рис. 21. Определение числа теоретических тарелок в  $H - x$  диаграмме при разделении бинарной смеси

чество теплоты  $Q_D$ , отнимаемой в дефлегматоре, будет возрастать, что приведет к увеличению флегмы, подаваемой в укрепляющую часть колонны, и соответственно к росту флегмового числа. Число теоретических тарелок будет уменьшаться. При перемещении полюса  $P_1$  вниз флегмовое число будет понижаться, и при некотором минимальном положении полюса  $P'_1$ , которому соответствует значение  $v = v_{\min}$ , линия полюсов  $P'_1 P'_2$  совпадет с изотермой, что повлечет за собой необходимость наличия бесконечно большого числа теоретических тарелок.

Перемещение полюса  $P_2$  вниз свидетельствует об увеличении теплоты  $Q_R$ , подводимой в кубе колонны, о росте количества паров, поднимающихся в исчерпывающей секции колонны, и об уменьшении в ней необходимого числа теоретических тарелок.

При расчете теоретических тарелок по изложенным выше методам предполагается, что на теоретической тарелке достигается равновесие между паром, поднимающимся с данной тарелки, и сливающейся с нее жидкостью. На реальной (действительной) тарелке такое состояние равновесия не достигается. Если взять произвольную тарелку  $n$  в ректификационной колонне, то пары, уходящие с этой тарелки, имеют содержание низкокипящего компонента  $y_n$ , меньшее, чем пары, содержащие низкокипящего компонента  $y_n^p$  и находящиеся в равновесии со стекающей с этой тарелки жидкостью. Если обозначить содержание низкокипящего компонента в паре, входящем на тарелку  $n$ , через  $y_{n-1}$ , то фактическое изменение содержания низкокипящего компонента на тарелке составит  $y_n - y_{n-1}$ .

Отношение  $(y_n - y_{n-1}) / (y_n^p - y_{n-1}) = S_T$  характеризует степень приближения системы к состоянию равновесия, достигаемого на реальной тарелке, и носит название коэффициента эффективности (коэффициента обогащения). Эта величина является сложной функцией, зависящей от физических свойств пара и жидкости, конструкции тарелок. На практике для оценки эффективности тарелок пользуются так называемым к.п.д. тарелки  $\eta_T$ , являющимся средним коэффициентом эффективности для рассматриваемого участка колонны. Реальное, или действительное, число тарелок в ректификационной колонне определяется как отношение  $n_T / \eta_T = n_d$ , где  $n_T$  — число теоретических тарелок колонны.

Кроме рассмотренных выше графоаналитических методов расчет процесса ректификации бинарной смеси может быть произведен с помощью аналитических методов расчета, ряд которых изложен в работах [41, 77, 80].

**Ректификация тройных смесей.** Для определения числа теоретических тарелок при ректификации смеси, состоящей из трех компонентов, часто применяют графический метод расчета с использованием треугольной диаграммы равновесия [80].

Одним из примеров разделения тройной смеси может быть ректификация воздуха. При разделении воздуха методом низкотемпературной ректификации находящийся в нем аргон (молярная доля 0,93%) может оказывать существенное влияние на процесс разделения. При одновременном получении из воздуха чистых азота и кислорода или одновре-

менном извлечении из него аргона воздух нельзя рассматривать как бинарную смесь, состоящую лишь из азота и кислорода. В этих случаях необходимо учитывать наличие в разделяемом воздухе аргона и расчет ректификации вести для тройной смеси  $O_2 - Ar - N_2$ .

Для расчета процесса ректификации этой смеси предложен ряд методов. Из них наиболее часто при расчетах воздухоразделительных колонн используют методы, разработанные М. Б. Столпером [82] и Г. Б. Наринским [46, 64]. Первый из них, применяемый для расчета ректификации смеси  $O_2 - Ar - N_2$ , является развитием метода расчета бинарной смеси. Для этой цели М. Б. Столпером была использована пространственная диаграмма  $H - x - y$ , обладающая основными свойствами плоской диаграммы  $H - x$ . Данный метод достаточно точен, но отличается большой трудоемкостью.

Метод расчета ректификации тройной смеси  $O_2 - Ar - N_2$ , предложенный Г. Б. Наринским [46, 64], более прост по сравнению с первым. По этому методу число теоретических тарелок ректификационной колонны определяют путем одновременного взаимосвязанного построения в диаграммах  $x - y$  для смесей двух компонентов — кислорода и аргона или аргона и азота. При этом дополнительно используют диаграмму  $H - x$  для бинарной смеси  $O_2 - N_2$ , с помощью которой учитывают изменение теплоты фазового превращения при испарении смеси по высоте колонны. В работах [46, 64] приводится подробное описание этого метода, а в работах [58, 64] рассмотрены примеры расчета процесса ректификации тройной смеси в воздухоразделительной колонне.

Увеличение числа разделяемых компонентов до трех приводит к существенному увеличению трудоемкости расчета процесса разделения по сравнению с расчетами, выполняемыми для разделения бинарных смесей. В работе [46] приводится изложение расчета процесса ректификации тройной смеси кислород — аргон — азот на ЭВМ, который наряду с повышением скорости расчета дает возможность более обоснованно подойти к выбору оптимальных параметров процесса разделения.

**Ректификация многокомпонентных смесей.** Если теория расчета процесса ректификации бинарных смесей в настоящее время достаточно хорошо разработана, то, несмотря на большое количество работ, посвященных процессам ректификации многокомпонентных смесей, для них пока еще нет достаточно надежных и точных методов расчета.

Разделение бинарной смеси с получением двух продуктов, из которых один состоит в основном из низкокипящего, а второй — из высококипящего компонента, можно достаточно четко осуществить в так называемой простой колонне, которая по отношению к месту ввода разделяемой смеси делится на две части (нижняя — исчерпывающая и верхняя — укрепляющая).

При разделении многокомпонентной смеси в зависимости от числа компонентов, входящих в исходную смесь, и числа продуктов, которые должны быть получены в процессе разделения, необходима не одна, а несколько простых, последовательно соединенных ректификационных колонн.

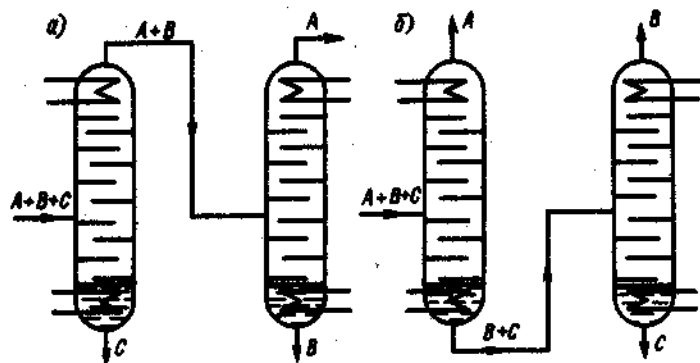


Рис. 22. Варианты последовательного соединения ректификационных колонн для разделения трехкомпонентной смеси

Так, если методом ректификации разделяется смесь, состоящая из трех компонентов —  $A$ ,  $B$  и  $C$ , то для ее разделения с целью извлечения каждого из компонентов смеси требуются две простые колонны, последовательное соединение которых может быть осуществлено двумя способами (рис. 22).

При соединении колонн, показанном на рис. 22, а, исходная смесь в первой колонне разделяется на кубовый остаток, состоящий в основном из компонента  $C$  и пары с низкокипящими компонентами  $A$  и  $B$ , которые во второй колонне разделяются на дистиллят, содержащий компонент  $A$ , и кубовый остаток с высококипящим по отношению к компоненту  $A$  компонентом  $B$ .

При втором варианте включения колонн (рис. 22, б) из первой колонны отводятся пары с наиболее низкокипящим компонентом  $A$  и кубовый остаток, который представляет собой смесь компонентов  $B$  и  $C$  и затем разделяется с получением чистых компонентов  $B$  и  $C$  во второй колонне.

При разделении четырехкомпонентной смеси требуются уже три колонны, для пятикомпонентной — четыре, а для смеси, содержащей  $n$  компонентов, — соответственно  $n - 1$  колонна.

На практике система, состоящая из нескольких колонн, не всегда выполняется в виде цепочки последовательно соединенных простых колонн. Иногда исходя из технологических и конструктивных соображений ректификационная колонна, предназначенная для разделения многокомпонентной смеси, может выполняться в виде сложной колонны. Такая конструкция представляет собой аппарат, в котором на укрепляющую часть первой простой колонны наращивается укрепляющая часть второй колонны, затем третьей и т. д., а исчерпывающие (отгонные) части второй и последующих колонн выполняются в виде самостоятельных аппаратов, которые обычно называются отпарными секциями.

Теория расчета ректификации многокомпонентных смесей базируется на делении их на две основные группы: идеальные и неидеальные.

К первой относятся смеси с компонентами, подчиняющимися законам Рауля и Генри. К неидеальным относятся смеси, не подчиняющиеся этим законам. В связи с тем что расчет процесса ректификации неидеальных смесей связан с рядом значительных трудностей, большинство методов расчета, предложенных различными авторами, создавалось применительно к идеальным смесям.

Существующие методы расчета процесса ректификации многокомпонентных смесей в соответствии с классификацией, приведенной в работе [80], можно разделить следующим образом:

1) ступенчатые методы расчета, при которых процесс разделения осуществляется от тарелки к тарелке (данные методы являются наиболее точными для расчета ректификации идеальных смесей, но очень трудоемкими);

2) методы, основанные на сведении многокомпонентной смеси к бинарной. Эти методы являются в достаточной степени приближенными и могут дать лишь ориентировочные результаты. Они могут быть использованы для расчета как идеальных, так и неидеальных систем;

3) некоторым видоизменением предыдущего метода являются методы, основанные на выборе наиболее трудноразделяемой пары компонентов, которые используются при расчете процесса ректификации идеальных и неидеальных систем.

Каждый из методов расчета, входящих в ту или иную группу, является приближенным, так как основан на ряде допущений, которые принимаются при расчете.

Исследованию процесса ректификации многокомпонентных смесей посвящено большое число работ, опубликованных в отечественной и зарубежной литературе. В работах [4, 41, 68, 80, 95] подробно рассмотрены и анализируются многие из методов расчета, предлагаемых различными авторами. В связи с тем что в настоящее время расчеты по ректификации многокомпонентных смесей проводятся в основном с применением ЭВМ [46, 56, 95], рассмотрим лишь основы ступенчатых (потарельчатых) методов расчета, которые используют ряд положений и допущений, принятых при расчетах ректификации бинарных смесей. Ступенчатые методы расчета процесса ректификации идеальных смесей [4, 80] могут выполняться аналитически или графоаналитически и заключаются в последовательном рассмотрении от ступени к ступени состава фаз на тарелках колонны.

В отличие от процесса ректификации бинарной смеси, когда в дистилляте и кубовом остатке при любой четкости разделения исходной смеси присутствуют оба компонента, при разделении многокомпонентной смеси какой-нибудь из компонентов или несколько компонентов могут полностью перейти в дистиллят или кубовый остаток. Это приводит к известным трудностям расчета процесса разделения при определении числа тарелок колонны. Имея в качестве отправной точки расчета состав дистиллята или состав кубового остатка, в котором не содержится один или более компонентов разделяемой смеси, двигаясь либо сверху вниз по укрепляющей секции, либо снизу вверх по исчерпывающей,

необходимо получить состав смеси на тарелке питания, где имеются все компоненты разделяемой смеси. Обычно через несколько тарелок в исчерпывающей секции, начиная от тарелки питания, происходит практически полное удаление из жидкости наиболее легколетучих компонентов, а в укрепляющей части из потока пара — наиболее высококипящих компонентов. Поэтому при проведении потарельчатого расчета в каждой секции колонны приходится, начиная с какой-то тарелки, несколько корректировать составы пара и жидкости путем ввода в них некоторого количества компонентов, не содержащихся в дистилляте и кубовом остатке. В связи с тем что уровень корректировки выбирается ориентировочно, расчет ведется методом последовательных приближений до тех пор, пока не будет обеспечен необходимый состав на тарелке питания при заданном составе продуктов разделения.

При проведении аналитического или графоаналитического метода расчета принимается допущение, что уравнения рабочих линий (77) и (80), полученные для расчета бинарной смеси, могут быть применимы при рассмотрении движения каждого из компонентов разделяемой смеси. Таким образом, если разделяемая смесь состоит из компонентов А, В, С и т. д., то в соответствии с уравнением (77) для укрепляющей части колонны будем иметь следующие уравнения рабочих линий:

$$y_A = \frac{v}{v+1} x_A + \frac{y_A^D}{v+1}; \quad (86)$$

$$y_B = \frac{v}{v+1} x_B + \frac{y_B^D}{v+1};$$

$$y_C = \frac{v}{v+1} x_C + \frac{y_C^D}{v+1}$$

и т. д.

Для исчерпывающей части могут быть получены следующие зависимости:

$$y_A^R = \frac{v+u}{v+1} x_A - \frac{u-1}{v+1} x_A^R;$$

$$y_B^R = \frac{v+u}{v+1} x_B - \frac{u-1}{v+1} x_B^R; \quad (87)$$

$$y_C^R = \frac{v+u}{v+1} x_C - \frac{u-1}{v+1} x_C^R$$

и т. д.

Так же, как и при расчете разделения бинарной смеси, полагают, что количества поднимающегося по колонне пара и стекающей жидкости по высоте каждой секции колонны остаются постоянными. Тогда тангенс угла наклона каждой рабочей линии в укрепляющей части будет одним и тем же, так как определяется отношением  $v/(v+1)$ . Аналогично имеем для исчерпывающей части равенство отношений  $(u+v)/(v+1)$  для всех рабочих линий.

Обычно расчет процесса ректификации ведут на 100 кмоль разделяемой смеси. Основой расчета является материальный баланс колонны, по которому количество компонентов, перешедших в дистиллят и кубовый остаток, должно равняться общему количеству компонентов, находящихся в разделяемой смеси. В этом случае, если заданы составы разделяемой смеси и дистиллята, то на основании материального баланса определяются количества дистиллята, кубового остатка и его состав, а при заданных составах смеси и кубового остатка — количества кубового остатка, дистиллята и его состав.

Для расчета с применением зависимостей (86) и (87) необходимо располагать значением флегмового числа  $v$ . Уже на этой стадии расчета возникают значительные трудности, которые связаны с тем, что практически довольно трудно правильно принять значение этой величины. Обычно выходят из положения путем определения минимального флегмового числа, для расчета которого предложено довольно много полуэмпирических и эмпирических зависимостей, и, умножая его на коэффициент избытка, получают рабочее флегмовое число. Не останавливаясь на рассмотрении всех зависимостей, предложенных для расчета  $v_{min}$ , приведем лишь уравнение, предложенное Фенске:

$$v_{min} = \frac{1}{\alpha - 1} \left( \frac{x_B^D}{x_M^D} - \frac{\alpha x_B^D}{x_M^D} \right), \quad (88)$$

где  $\alpha$  — средняя относительная летучесть между ключевыми компонентами при температуре колонны; обычно для расчета принимается среднеарифметическая температура между температурой дистиллята и кубового остатка;  $x_B^D$ ,  $x_M^D$  — молярные доли легколетучего ключевого компонента в дистилляте и исходной смеси соответственно;  $x_B^I$ ,  $x_M^I$  — молярные доли тяжелолетучего компонента в дистилляте и исходной смеси соответственно.

Под ключевыми компонентами в этом случае понимают два таких компонента смеси, относительная летучесть которых минимальна. Значение относительной летучести этих компонентов может быть определено как отношение упругости насыщенных паров этих компонентов, взятой по средней температуре колонны, т. е.  $\alpha = p_L/p_T$ .

Уравнение (88) получено из положения, принятого при расчете бинарной смеси, при котором для  $v = v_{min}$  число  $n = \infty$ , а следовательно, составы жидкости или пара на двух соседних тарелках будут одинаковы. Предпосылки, принятые при выводе уравнения (88), не отличаются достаточной строгостью [41, 80]. Однако и зависимости, предложенные другими авторами для определения  $v_{min}$  не лишены отдельных недостатков. В работе [80] уравнение (88) рекомендуется применять для ориентировочных расчетов, но при этом необходимо рассмотреть все возможные пары компонентов сложной смеси и взять для дальнейшего расчета максимальное значение  $v_{min}$ .

В дальнейшем расчет процесса ректификации сложной смеси от тарелки к тарелке ведется в последовательности, которая рассмотрена в работе [80]. Принимается температура жидкости в кубе колонны, и

с помощью уравнения Рауля  $p_i = p_i^0 x_i$  определяется состав пара, поднимающегося из куба колонны:

$$y_i^R = \frac{p_i^0 x_i^R}{\sum p_i^0 x_i^R},$$

где  $x_i^R$  — молярная доля  $i$ -го компонента в кубовой жидкости.

Если при расчете получено, что  $\sum p_i = \sum p_i^0 x_i^R = p$ , где  $p$  — давление в колонне, то температура кубового остатка принята правильно. Если имеет место неравенство  $p \neq \sum p_i^0 x_i^R$ , то расчет необходимо повторить, приняв новое значение температуры  $T_R$ .

Зная состав пара, входящего на первую тарелку (считая по исчерпывающей колонне снизу), можно по уравнениям рабочих линий (87) определить состав жидкости на этой тарелке.

Для определения состава паров, поднимающихся с первой тарелки на вторую, задаются температурой кипения жидкости на тарелке, принимая ее несколько ниже температуры жидкости, находящейся в кубе колонны. Далее рассчитывают содержание каждого компонента в паровой фазе, уходящей с первой тарелки на вторую:

$$y_i^I = \frac{p_i^0 x_i^I}{\sum p_i^0 x_i^I},$$

если  $\sum p_i^0 x_i^I \approx p$  при принятом значении температуры кипения жидкости на первой тарелке. По полученному составу пара, уходящего с первой тарелки, с помощью уравнений (87) рассчитывают состав жидкости, находящейся на второй тарелке. Далее в аналогичной последовательности расчет ведут для всех вышележащих тарелок. Получив в ходе расчета состав жидкой фазы на очередной тарелке, близкий к составу исходной жидкости, расчет прекращают. Если число компонентов разделяемой смеси велико, то обычно трудно добиться совпадения расчетных значений с исходным составом. Тогда упрощают задачу, ориентируясь на два каких-либо компонента, содержание которых должно совпадать в задании.

В аналогичной последовательности производится расчет укрепляющей секции колонны. В этом случае расчет ведут либо вверх по колонне, начиная от тарелки питания, для которой при предыдущем расчете найден состав кипящей жидкости, либо вниз, начиная с верхней тарелки, для которой известен состав пара, соответствующий составу дистиллята.

Данный расчет может быть проведен и с использованием констант фазового равновесия, которые для каждого из компонентов разделяемой смеси могут быть вычислены по уравнению  $K_i = p_i^0/p$ ; тогда  $y_i = x_i K_i$ .

В этом случае для принятой температуры на тарелке определяются значения  $p_i^0$  и  $K_i$ , рассчитываются значения  $y_i$ , и, если температура выбрана правильно, то  $\sum x_i K_i = 1$ ; если полученное значение  $\sum x_i K_i$  существенно отклоняется от 1, то, изменив температуру жидкости, расчет повторяют.

Приведенный метод расчета является наглядной иллюстрацией трудоемкости метода потарельчатого расчета.

На останавливаясь на обзоре других методов ступенчатого расчета, отметим, что с целью уменьшения его трудоемкости при проведении расчетов рекомендуется наряду с постоянством количества пара и жидкости, поднимающихся по рассматриваемой секции колонны, принять допущение постоянства относительной летучести компонентов  $\alpha$  по высоте секции колонны [4]. Использование для расчета относительных летучестей позволяет упростить одну из наиболее трудоемких частей расчета, состоящую в нахождении методом последовательного приближения изотерм жидкой и паровой фаз многокомпонентной системы. В этом случае в смеси выделяется эталонный компонент, т. е. компонент, по отношению к которому определяют относительные летучести остальных компонентов. Если за эталонный компонент принят наименее летучий компонент смеси, то это позволяет выразить относительные летучести остальных компонентов значениями больше единицы. Коэффициент относительной летучести для любого  $i$ -го компонента смеси вычисляется по уравнению

$$\alpha_i = K_i/K_2, \quad (89)$$

где  $K_i, K_2$  — константы фазовых равновесий  $i$ -го и эталонного компонентов.

С помощью относительных летучестей по известному составу жидкой фазы можно рассчитать состав равновесной паровой фазы

$$y_i = \alpha_i x_i / \sum \alpha_i x_i$$

или по известному составу паровой фазы рассчитать состав жидкой фазы

$$x_i = \frac{y_i/\alpha_i}{\sum y_i/\alpha_i}. \quad (90)$$

Температура на любой теоретической тарелке определяется по константе фазового равновесия эталонного компонента, которая рассчитывается по уравнению

$$K_2 = 1/\sum \alpha_i x_i \text{ или } K_2 = \sum y_i/\alpha_i.$$

С использованием уравнений (89) и (90) можно рекомендовать такую последовательность расчета числа теоретических тарелок при известном составе дистиллята применительно к укрепляющей колонне. Сначала выбирается эталонный компонент смеси, и по уравнению (89) рассчитываются коэффициенты относительной летучести остальных компонентов. Для увеличения точности расчетов в тех случаях, когда температуры дистиллята и смеси, подаваемой на тарелку питания, существенно различаются между собой, определяется среднее значение коэффициента летучести каждого компонента по уравнению

$$\alpha_{iCP} = 0,5(\alpha_{iD} + \alpha_{iM}),$$

где  $\alpha_{iD}, \alpha_{iM}$  — коэффициенты относительной летучести  $i$ -го компонента, рассчитанные соответственно при температурах дистиллята и разделяемой смеси на входе в колонну.

Рассчитывается величина  $v_{min}$ , и исходя из принятого коэффициента запаса определяется значение рабочего флегмового числа  $v_{раб}$ . Принимается, что состав пара, уходящего с верхней тарелки укрепляющей колонны, соответствует составу дистиллята, поступающего на верхнюю тарелку. Состав флегмы, покидающей первую тарелку и находящейся в равновесии с уходящим с нее паром, определится по уравнению (90):

$$x_i^I = \frac{y_{DI}/\alpha_i}{\sum y_{DI}/\alpha_i};$$

при этом  $\sum x_i^I = 1$ .

Состав пара, уходящего со второй тарелки и поступающего на первую тарелку, рассчитывается по уравнениям рабочих линий (86), записанным для каждого компонента исходя из полученного состава жидкости и принятого значения  $v_{раб}$ . Пар, уходящий со второй тарелки, должен находиться в равновесии с жидкостью, которая сливается с этой тарелки. Состав жидкости определяется по уравнению

$$x_i^{II} = \frac{y_i^{II}/\alpha_i}{\sum y_i^{II}/\alpha_i},$$

при этом  $\sum x_i^{II} = 1$ ,  $\sum y_i^{II} = 1$ , а  $K_3^{II} = \sum y_i^{II}/\alpha_i$ . Отсюда по найденному значению  $K_3$  и заданному значению давления в колонне  $p$  определяется температура  $T_2$  на второй тарелке. Определение составов паровой и жидкой фаз и значений температур для нижележащих тарелок производится в аналогичной последовательности.

Примеры ступенчатого расчета процесса ректификации по изложенной выше методике для углеводородных многокомпонентных смесей приведены в работах [4, 40].

## 10. ОСНОВЫ СОСТАВЛЕНИЯ И РАСЧЕТА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ БАЛАНСОВ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

При рассмотрении методов, применяемых для разделения газовых смесей, основное внимание было уделено составлению и расчету материальных балансов отдельных разделительных аппаратов, в ходе которых определялись значения материальных потоков и их составы. Наряду с материальными балансами для каждого из аппаратов обязательно составляются энергетические балансы, которые устанавливают равенство между потоками теплоты, вводимой в аппарат и выводимой из него. Эти балансы дают возможность определить тепловую нагрузку на аппарат, которая необходима для последующих и конструктивных расчетов. Каждая газоразделительная установка базируется на применении определенного криогенного цикла, состоящего из отдельных термодинамических процессов. Криогенный цикл обеспечивает производство необходимого количества холода для компенсации холодопотерь установки. Основным энергетическим балансом установки является общий энергетический баланс, который устанавливает соответствие между

производимым количеством холода и холодопотерями установки. Согласно этому балансу,

$$\sum Q_x = \sum Q_n,$$

где  $\sum Q_x$  — суммарное количество холода, производимого на установке, Вт;  $\sum Q_n$  — суммарные холодопотери, Вт.

В промышленных газоразделительных установках используются различные способы получения холода. В соответствии с этими способами  $\sum Q_x$  в общем виде можно представить как

$$\sum Q_x = Q_{др} + Q_{дет} + Q_{вн}. \quad (91)$$

Первая составляющая правой части уравнения (91)  $Q_{др}$  соответствует количеству холода, определяемому изотермическим эффектом дросселирования чистого компонента или газовой смеси, и зависит от их параметров ( $p$ ,  $T$  и состава) на входе в криогенный блок и параметров продуктов разделения на выходе из него. В ряде газоразделительных установок для увеличения  $Q_{др}$  применяется предварительное охлаждение исходной смеси с помощью холодильной машины.

Значение второй составляющей  $Q_{дет}$  в уравнении (91) определяется количеством холода, получаемым при расширении газовой смеси или одного из продуктов ее разделения в детандере, и зависит от рабочего вещества, его количества, параметров на входе в детандер и на выходе из него и значения адиабатного к.п.д. детандера  $\eta_{ад}$ .

Наряду с указанными способами получения необходимого количества холода в газоразделительных установках широко применяются внешние источники охлаждения: холодильные машины, использующие различные холодильные агенты; криогенные циркуляционные циклы (этиленовые, метановые, азотные и др.); КХМ (криогенные холодильные машины), которые обеспечивают отвод теплоты  $Q_{вн}$  от разделяемой смеси на определенном температурном уровне.

Суммарные холодопотери установки обычно складываются из следующих основных составляющих:

$$\sum Q_n = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_n + Q_{доп}. \quad (92)$$

где  $Q_1$  — потери холода с продуктами разделения, выводимыми из криогенного блока в жидком виде;  $Q_2$  — потери холода от недорекуперации;  $Q_3$  — потери холода через изоляцию;  $Q_n$  — потери холода, связанные с включением в установку насоса для жидкого криопродукта;  $Q_{доп}$  — возможные дополнительные холодопотери.

Для любой газоразделительной установки неизбежно наличие холодопотерь  $Q_2$  и  $Q_3$ . Включение остальных составляющих уравнения (92) в энергетический баланс установки определяется особенностями ее схемы и требованиями, предъявляемыми к продуктам разделения.

Для установки, в которой продукты разделения выводятся из криогенного блока в газообразном виде и в схему которой не включен жид-

костной насос, при отсутствии дополнительных холодопотерь уравнение (92) запишется в следующем виде:

$$\sum Q_{\text{п}} = Q_2 + Q_3.$$

В этом случае требуемое для установки количество холода определяется лишь потерями холода от недорекуперации и через изоляционное ограждение криогенного блока.

Потери холода от недорекуперации связаны с необходимостью обеспечения температурных напоров в теплообменниках, вследствие чего отходящие из установки газы не могут быть нагреты до исходного температурного уровня (температуры разделяемой смеси на входе в криогенный блок). Полное значение этих потерь равно

$$Q_2 = \sum G_{i\text{ср}i} \Delta T_i, \quad (93)$$

где  $\Delta T_i$  — разность температур между прямым и обратным  $i$ -ми потоками газа на теплом конце наиболее теплого (верхнего) теплообменника криогенного блока, К;  $G_i$ ,  $c_{pi}$  — массовый расход, кг/с, и удельная теплоемкость, кДж/(кг·К),  $i$ -го потока.

Из уравнения (93) видно, что уменьшение потерь холода от недорекуперации может быть достигнуто за счет снижения  $\Delta T_i$ . Однако наличие слишком малой разности  $\Delta T_i$  приводит к увеличению поверхности и массы теплообменника, что вызывает увеличение потерь холода в окружающую среду, и росту гидравлических потерь.

Потери холода через изоляционное ограждение криогенного блока зависят от многих факторов: уровня температуры, вида изоляции, геометрических размеров аппаратов и блока в целом и т. д. Большинство из этих факторов неизвестны при составлении энергетического баланса установки, поэтому при проведении расчетов потерь холода через изоляцию обычно задаются, ориентируясь на экспериментальные данные, полученные по результатам испытаний эксплуатируемых газоразделительных установок. В табл. 6 даны значения удельных теплопритоков  $q_3$  через изоляцию криогенного блока воздухоразделительных установок, которые можно использовать и для расчета других газоразделительных установок, принимая значения  $q_3$  в зависимости от количества исходной газовой смеси.

Включение в схему установки насоса для жидкого криопродукта приводит к появлению дополнительных холодопотерь, которые равны:

$$Q_{\text{н}} = G (l_{\text{н}} + q_{\text{н}} + \Delta H_{\text{т}});$$

Таблица 6

Зависимость удельных теплопритоков через изоляцию криогенного блока воздухоразделительных установок от количества перерабатываемого воздуха

Объемный расход перерабатываемого воздуха, м <sup>3</sup> /ч	$q_3$ , кДж/м <sup>3</sup>	Объемный расход перерабатываемого воздуха, м <sup>3</sup> /ч	$q_3$ , кДж/м <sup>3</sup>
180	12,60	30 000	4,60
800	8,40	75 000	4,20
1500	6,30	200 000	3,35
6000	5,50		

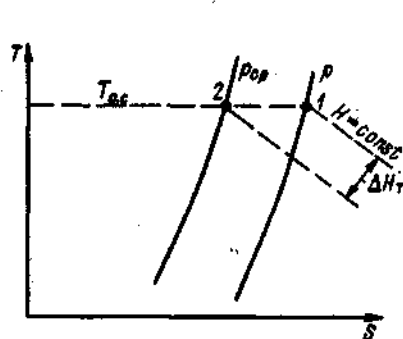


Рис. 23. Определение холодопотерь от недоепользования эффекта дросселирования с криопродуктом, выводимым из криогенного блока под давлением:  $p_{\text{оом}} = 0,098$  МПа;  $p_{\text{ср}}$  — среднее давление жидкого криопродукта за насосом

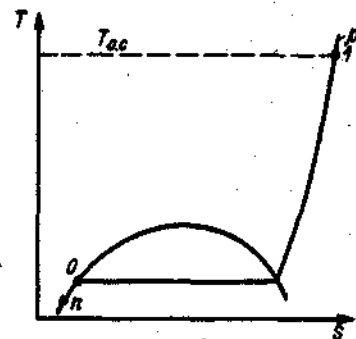


Рис. 24. Определение холодопотерь с криопродуктом, выводимым из криогенного блока в жидком виде

где  $G$  — расход криопродукта, подаваемого насосом, кмоль/с;  $l_{\text{н}}$  — молярная работа насоса, затрачиваемая при сжатии криопродукта, определяемая по уравнению  $l_{\text{н}} = p_{\text{н}} v_{\text{н}} / \lambda$ ;  $q_{\text{н}}$  — потери холода (приток тепла из окружающей среды и тепла трения) в насосе (по данным работ [33, 64], на 1 кмоль криопродукта находится в пределах 100–130 кДж/кмоль);  $\Delta H_{\text{т}}$  — изотермический эффект сжатого криопродукта при температуре  $T_{\text{о.с}}$  (рис. 23), который определяет потери холода со сжатым криопродуктом в виде неиспользованного изотермического эффекта дросселирования сжатого криопродукта;  $p_{\text{н}}$  — давление сжатого криопродукта за насосом, кПа;  $v_{\text{н}}$  — молярный объем жидкого криопродукта, поступающего в насос, м<sup>3</sup>/моль;  $\lambda$  — коэффициент подачи насоса.

Если из криогенного блока газоразделительной установки отдельные продукты разделения выводятся в жидком виде, то появляется дополнительная статья расхода холодопроизводительности  $Q_{\text{л}}$ . Для  $i$ -го продукта разделения, получаемого в жидком виде,  $Q_{\text{л}i} = G_i (h_{\text{л}i} - h_{\text{о}i})$ , где  $G_i$  — массовый расход  $i$ -го криопродукта, получаемого в жидком виде, кг/с;  $h_{\text{л}i}$  — энтальпия криопродукта при давлении  $p = 0,098$  МПа и расчетной температуре исходной смеси на входе в криогенный блок, кДж/кг;  $h_{\text{о}i}$  — энтальпия криопродукта при давлении  $p = 0,098$  МПа в состоянии насыщенной жидкости; в случае переохлаждения (рис. 24) подставляется энтальпия жидкости в переохлажденном состоянии на выходе из переохлаждителя. Кроме рассмотренных основных холодопотерь в криогенной установке могут иметь место дополнительные холодопотери  $Q_{\text{доп}}$ , которые включают в себя возможные потери холода вследствие конденсации и вымораживания водяных паров или других примесей, удаляемых из исходной смеси, выделение теплоты адсорбции и т. п.

При составлении энергетического баланса криогенного блока необходимо учесть все виды холодопотерь, что дает возможность правильно выбрать криогенный цикл, его параметры и получить удовлетворительное совпадение расчетных результатов с эксплуатационными.

### УСТАНОВКИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ КОНВЕРТИРОВАННОГО И КОКСОВОГО ГАЗОВ

Конвертированный и коксовый газы в качестве основного компонента содержат водород. Однако, несмотря на то, что основным целевым продуктом разделения этих газов является азотоводородная смесь, используемая в процессе синтеза аммиака, и имеется некоторая общность в их составе, содержание одних и тех же компонентов в них сильно различается. Кроме того, коксовый газ в отличие от конвертированного содержит такие ценные для химической промышленности продукты, как этан, этилен и пропилен.

Первые установки, предназначенные для низкотемпературного разделения коксового газа, появившиеся в 20-х годах, хорошо зарекомендовали себя в эксплуатации, что способствовало быстрому развитию и широкому внедрению этого метода разделения в промышленности. В течение длительного времени значительное количество азотоводородной смеси для синтеза аммиака в нашей стране и за рубежом получали в результате низкотемпературного разделения коксового газа. Несмотря на то, что в последнее время основным источником получения азотоводородной смеси стал природный газ и доля коксового газа среди основных источников сырья для получения азотоводородной смеси значительно понизилась, он все еще продолжает занимать заметное место в сырьевом балансе аммиачного производства. В табл. 7 приведена динамика изменения структуры сырьевой базы аммиачной промышленности капиталистических стран.

Для производства аммиака в последние годы характерно не только структурное изменение сырьевой базы для получения водорода, но и расширение мощностей и укрупнение установок в единой технологической линии. Эти тенденции привели к созданию крупных агрегатов разделения коксового газа, обеспечивающих его комплексное разделение, при котором наряду с азотоводородной смесью извлекаются этилен и другие непредельные углеводороды для органического синтеза.

В последние годы многие предприятия азотной промышленности вместо дефицитных, дорогостоящих или малоэффективных видов сырья стали широко использовать для переработки природный газ, что позволяло значительно снизить себестоимость производства аммиака. Получение азотоводородной смеси путем конверсии природного газа потребовало новых высокоэффективных методов ее очистки от примесей. Наличие в конвертированном газе кислородсодержащих примесей ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ ) сильно отравляет катализатор синтеза аммиака. Это приводит к тому, что к чистоте газа, идущего на синтез, предъявляются высокие требования, в соответствии с которыми суммарное содержание кислородсодержащих примесей не должно превышать 0,002 молярных долей, %. Одним из эффективных методов очистки конвертированного газа от окиси углерода является метод промывки его с помощью жид-

Таблица 7

Характеристика сырьевой базы аммиачной промышленности капиталистических стран

Сырье	Объем производства $\text{NH}_3$ по годам			
	1961/62		1971/72	
	млн. т	%	млн. т	%
Коксовый газ	2,8	17,9	4,6	9,0
Нафта	2,1	13,2	10,7	21,0
Природный газ	7,8	50,0	32,1	62,9
Прочие нефтепродукты	2,9	18,9	3,6	7,1
Всего*	15,6	100	51,0	100

\* В пересчете на азот.

кого азота. Хотя в настоящее время этот метод очистки несколько потерял свою актуальность в связи с внедрением в промышленность ряда новых методов, значительное количество агрегатов очистки конвертированного газа жидким азотом, построенных в 50–60-е годы, продолжает успешно эксплуатироваться в промышленности.

#### 11. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОЧИСТКА КОНВЕРТИРОВАННОГО ГАЗА

Состав конвертированного газа. Получаемые путем переработки природного газа и других сырьевых источников технологические газы кроме целевых компонентов — водорода и азота — содержат такие примеси, как сернистые соединения, двуокись и окись углерода, ацетилен, окислы азота, кислород и др. Для удаления большинства из этих примесей успешно применяются абсорбционные, адсорбционные и каталитические методы очистки, которые осуществляются при положительных температурах или при температурах умеренного охлаждения. Большинство из этих методов, их достоинства и недостатки подробно рассмотрены в работе [51]. Значительное распространение в промышленности получил метод, основанный на использовании криогенных температур, когда очистка азотоводородной смеси, идущей на синтез аммиака, производилась путем отмывки примесей с помощью жидкого азота. Перед поступлением в криогенный блок технологические газы для цикла синтеза аммиака проходят предварительную очистку от  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}$  и значительного количества окиси углерода. Среднее содержание компонентов в смеси, подвергающейся низкотемпературной очистке, в зависимости от метода производства технологических газов для цикла синтеза аммиака приведено в табл. 8. Давление этих газовых смесей находится в пределах 2,74–2,94 МПа.

Процесс отмывки примесей с помощью жидкого азота основан на физической абсорбции. Жидкий азот хорошо растворяет окись углерода, кислород, аргон и метан. Для этой цели обычно применяют чистый азот с молярной долей 99,998%  $\text{N}_2$ . Используя азот такой чистоты в качестве абсорбента, одновременно с окисью углерода отмывают кисло-



Таблица 8  
Среднее содержание компонентов в смеси, поступающей на низкотемпературную очистку, молярная доля, %

Методы производства газа для синтеза $\text{NH}_3$	Компонент								
	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{Ar}$	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{NO}$
Парогазородная, каталитическая конверсия природного газа без давлений:									
водно-щелочная очистка от $\text{CO}_2$	93,0	0,70	4,80	0,5	1,0	$(5+10)10^{-4}$	До $10^{-2}$	Следы	$2 \cdot 10^{-6}$
монокатализаторная очистка от $\text{CO}_2$	92,0	0,10	4,90	2,2	0,8	$(5+10)10^{-4}$	$(20+25)10^{-4}$	$(1+5)10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Производство газа, совмещенное с производством азотсодержащих веществ	90,7	2,10	4,80	2,2	0,2	$5 \cdot 10^{-4}$	$(20+25)10^{-4}$	Менее $1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Высокотемпературная конверсия:									
полученных газов нефтедобычи	89,0	4,50	5,00	0,3-0,6	1,2	$(5+10)10^{-4}$	До $10^{-2}$	—	$2 \cdot 10^{-6}$
природного газа	88,5	3,0*	5,00	3,5	—	$(5+10)10^{-4}$	$(20+25)10^{-4}$	Менее $1 \cdot 10^{-4}$	—

\* Суммарное содержание  $\text{N}_2 + \text{Ar}$ .

род, аргон и метан, что дает возможность получить смесь, свободную от каталитических ядов и инертных (в реакции синтеза аммиака) газов. Так как содержание инертных примесей в газе, поступающем в цикл синтеза аммиака, мало, то они медленно накапливаются в процессе синтеза  $\text{NH}_3$ , что исключает или сокращает частоту продувок и уменьшает потери смеси  $\text{H}_2 - \text{N}_2$ . Необходимо обращать особое внимание на то, чтобы в конвертированном газе, направляемом в криогенный блок, содержание окислов азота не превышало  $(1+2)10^{-6}\%$  (в расчете на  $\text{NO}$ ). Присутствие окислов азота в аппаратах криогенного блока весьма нежелательно и опасно, так как окислы азота при повышенных давлениях и криогенных температурах образуют с органическими веществами, содержащимися в газовой смеси, различные взрывоопасные комплексные соединения сложного состава.

Обычно для очистки конвертированного газа от окислов азота используют метод каталитической очистки; в некоторых случаях вместо каталитической очистки предусматривают установку в криогенном блоке силикагелевых или угольных адсорберов и очистку от окислов азота осуществляют методом низкотемпературной адсорбции.

Эксплуатирующиеся агрегаты отмывки окиси углерода жидким азотом при значительной общности основных узлов различаются в основном методами обеспечения необходимой холодопроизводительности криогенной установки.

Агрегаты отмывки конвертированного газа жидким азотом с криогенным азотным циклом высокого давления. Такие агрегаты были разработаны и широко использовались для очистки конвертированного газа жидким азотом, применяемого в производстве аммиака [8, 36]. Принципиальная схема установки показана на рис. 25. В целом агрегат очистки состоит из трех низкотемпературных блоков. В двух блоках за счет аммиачного холодильного цикла производится предварительное охлаждение конвертированного газа, азота высокого давления и их осушка. В криогенном блоке осуществляются охлаждение этих потоков до более низких температур, частичная конденсация конвертированного газа и отмывка его от  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{Ar}$ .

Потери холода в основном покрываются за счет использования азотного цикла высокого давления с однократным дросселированием и дросселирования окисьюглеродной фракции, получаемой при разделении исходного газа.

Сжатый до 2,7-2,95 МПа конвертированный газ после каталитической очистки от окислов азота, моноэтаноламиновой очистки под давлением и щелочной очистки от  $\text{CO}_2$ , поступает в агрегат отмывки жидким азотом. В блоке предварительного охлаждения поток конвертированного газа последовательно проходит через два переключаемых предаммиачных теплообменника 1. В первом теплообменнике газ, поступающий при температуре 293-313 К, проходит через межтрубное пространство и, двигаясь сверху вниз, отогревает его. Во втором теплообменнике газ, проходя снизу вверх, охлаждается до 238-249 К обратным потоком азотоводородной смеси, которая движется противотоком в трубном пространстве теплообменника.

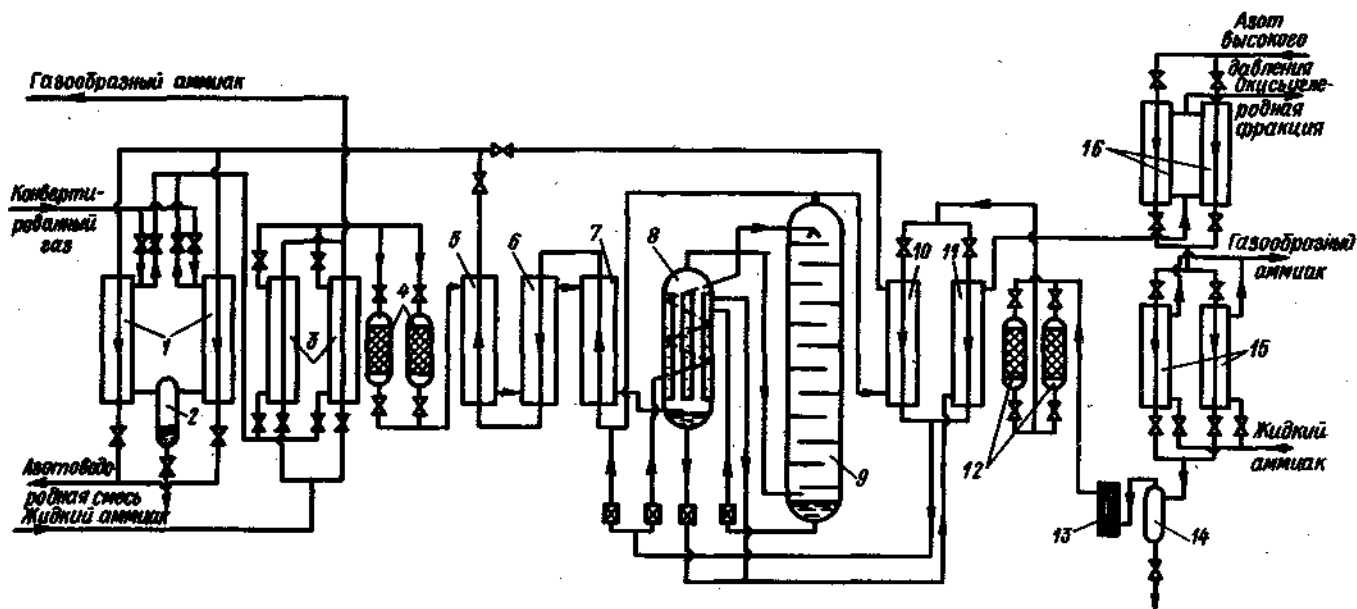


Рис. 25. Схема агрегата очистки конвертированного газа от окиси углерода

Одновременно с охлаждением газовой смеси произойдет ее осушка, и содержащаяся в газе влага вымораживается на наружной поверхности теплообменника. Когда сопротивление междутрубного пространства превысит допустимый предел вследствие отложения значительного количества льда и снега, теплообменники переключают. По мере оттаивания междутрубного пространства теплообменника, поставленного на отопление, влага стекает вниз и выводится во влагоотделитель 2, откуда периодически сливается. Дальнейшее охлаждение конвертированного газа до температуры 233—230 К производится в переключающемся аммиачных теплообменниках 3, в трубах которых кипит жидкий аммиак при температуре 225—228 К. По мере забивки междутрубного пространства одного из аммиачных теплообменников льдом он ставится на отопление и в это трубное пространство подается газообразный аммиак, отбираемый после второй ступени аммиачного компрессора при температуре 393—398 К.

Охлаждающийся в теплообменнике аммиак затем отводится в ресивер или промежуточный сосуд аммиачной холодильной установки. Последними аппаратами, через которые проходит конвертированный газ в блоке предварительного охлаждения, являются вспомогательные адсорберы 4, в которых производится окончательная осушка газа. Газ, выходящий из блока предварительного охлаждения, далее направляется в криогенный блок, где последовательно охлаждается в витых попереточных теплообменниках 5, 6 и 7 от 233 до 85—87 К обратным потоком азотоводородной смеси, которая подогревается от 79 до 228 К. Затем поток разделяемой смеси поступает в трубное пространство конденсатора-испарителя 8. Проходя по трубкам этого аппарата, газ частично конденсируется при охлаждении от 85—87 до 79 К. Выходящая из промывальной колонны 9 жидкая окисьюглеродная фракция дросселируется до давления 0,11—0,13 МПа и поступает в междутрубное пространство конденсатора-испарителя для охлаждения газа, идущего в трубном пространстве этого аппарата. Из испарителя окисьюглеродная фракция в виде парожидкостной смеси отводится при температуре 81—79 К в теплообменник 11 для охлаждения потока азота высокого давления. Конвертированный газ из конденсатора-испарителя 8 поступает в промывную колонну с ситчатыми тарелками, где, проходя снизу вверх, очищается от окиси углерода, аргона, метана и кислорода. Из верхней части колонны отводится азотоводородная смесь, содержащая примерно 91—93%  $N_2$ , при температуре 79—84 К и давлении 2,5—2,7 МПа. Содержание в азотоводородной смеси углеводородов из конвертированного газа примесей после промывки обычно не превышает, 10—4%:  $CO$  — 10—20;  $Ar$  — 100 и  $O_2$  — менее 1,0. Азотоводородная смесь далее нагревается в теплообменниках 10, 7, 6 и 5 и в предаммиачных теплообменниках 1.

Конденсат, выделившийся из конвертированного газа в трубах конденсатора-испарителя 8, собирается в нижней части конденсатора, дросселируется до давления 0,11—0,13 МПа и поступает в междутрубное пространство витого попереточного теплообменника 11. Сода же направляется и поток окисьюглеродной фракции в виде парожидкостной

смеси, выходящей из межтрубного пространства конденсатора-испарителя. Суммарный поток парожидкостной смеси, образовавшейся после смешения этих двух потоков, испаряется в межтрубном пространстве теплообменника 11, подогревается до 228 К и затем, пройдя один из предаммиачных теплообменников азота высокого давления 16, при температуре 293 К выводится из блока предварительного охлаждения азота.

Газообразный азот с молярной долей 99,998%  $N_2$ , получаемый на воздухоразделительной установке, сжимается до давления 2,6–2,8 МПа. Затем для получения азотоводородной смеси стехиометрического состава (75%  $H_2$  и 25%  $N_2$ ) часть азота отбирается и дозируется в азотоводородную смесь, выходящую из агрегата очистки конвертированного газа. Остальное количество азота сжимается до 19,6 МПа и, пройдя масляные фильтры высокого давления, поступает в блок предварительного охлаждения азота. Сначала азот высокого давления охлаждается до 248–255 К в одном из двух попеременно работающих предаммиачных теплообменников 16, а затем охлаждается до 228–235 К в одном из аммиачных теплообменников 15 жидким аммиаком, кипящим при температуре 223 К. Одновременно с охлаждением азота в этих теплообменниках производится его осушка. Содержащиеся в азоте влага и масло вымерзают в трубках теплообменника, которые по мере забивки их льдом переключаются. Окончательная осушка азота и очистка его от масла осуществляются при прохождении потоком азота маслоотделителя 14, фильтра тонкой очистки от масла 13 и адсорбционного блока осушки 12. Сухой и очищенный от масла азот при температуре 228–235 К затем поступает в криогенный блок. Пройдя по трубкам теплообменника 11, поток азота охлаждается до 85–93 К и затем дросселируется до давления 2,6–2,8 МПа. При этом давлении азот подается в змеевик, находящийся в межтрубном пространстве конденсатора-испарителя 8, в котором он охлаждается кипящей окисью углерода фракцией до 83–84 К и сжижается. Образовавшаяся жидкость из змеевика поступает на верхнюю тарелку промывной колонны 9.

При проведении внутриблочной дозировки азотоводородной смеси часть азота, минуя змеевик испарителя, дросселируется в поток азотоводородной смеси, поступающей в теплообменник 7. Внутриблочная дозировка может применяться как при нормальном установившемся режиме работы агрегата в целях снижения расхода жидкого азота, направляемого в промывную колонну 9, так и при необходимости получить дополнительное количество холода. В этом случае содержание азота в азотоводородной смеси возрастает до 10–12% и соответственно уменьшается расход азота, идущего на внеблочную дозировку.

При внутриблочном дозировании часть азота высокого давления направляется в теплообменник 10, где охлаждается от 233 до 103 К, дросселируется от 19,6 до 2,6–2,8 МПа и присоединяется к азотоводородной смеси, входящей в теплообменник 7. Охлаждение этого потока азота в теплообменнике 10 производится частью азотоводородной фракции, которая отбирается из промывной колонны. Из теплообменника 10 эта часть азотоводородной фракции направляется вместе

с выходящим из криогенного блока основным ее потоком в теплообменник 1.

По рассмотренной выше схеме отечественной промышленностью выпускались агрегаты очистки номинальной объемной производительностью по конвертированному газу 15000  $m^3/ч$  (при  $T=273$  К и  $p=0,101$  МПа), что соответствует выработке аммиака 50000 т/год. Опыт длительной эксплуатации таких установок [8] показал, что они устойчиво работают в широком диапазоне изменения производительности (от 50 до 150% по отношению к проектной) без ухудшения качества очистки конвертированного газа. Положительные результаты, полученные в ходе длительной эксплуатации этих агрегатов, позволили в последующие годы (конец 60-х годов) осуществить их модернизацию с увеличением номинальной объемной производительности агрегатов до 20000  $m^3/ч$ , а максимальной – до 25000  $m^3/ч$ . Основные мероприятия по модернизации сводились к тому, что были заменены корпуса теплообменников 3 и 16 на новые, выполненные из хладостойкой стали марки 09Г2С, увеличена емкость адсорберов путем установки второго аппарата на линиях осушки газа, заменен ряд коммуникаций, выполненных из углеродистых сталей, на коммуникации, изготовленные из хладостойких сталей.

Данные, полученные в ходе эксплуатации агрегата при объемном расходе конвертированного газа 22000–24000  $m^3/ч$ , показали, что общее количество азота, поступающего в агрегат для получения азотоводородной смеси заданной чистоты и компенсации холодопотерь криогенного блока, составляет 12,5–13,5% от расхода конвертированного газа. Расход азота непосредственно на промывку смеси от окиси углерода составлял 9,0–9,4% от количества исходного газа. Это количество несколько меньше значения, полученного расчетным путем, которое при 20 теоретических тарелках промывной колонны и остаточном содержании СО в азотоводородной смеси, равном  $(5 \div 10) 10^{-4}\%$ , составляло 9,9%. Наличие расхождения, возможно, связано с тем, что рабочая температура в промывной колонне была несколько ниже принятой в расчете.

В работе [8] отмечается, что значение расхода жидкого азота, поступающего на промывку, полученное в результате промышленных испытаний агрегата, вероятно, близко к оптимальному, так как незначительное его снижение – ниже 9,0–9,4% от количества перерабатываемого конвертированного газа – приводило к проскоку окиси углерода, составлявшему до  $(1,3 \div 3,0) 10^{-2}\%$ .

Объемный расход дозирочного азота при внутриблочной дозировке составлял 350–450  $m^3/ч$ .

Промывная колонна агрегата отмывки конструктивно была выполнена аналогично разделительным колоннам воздуходелительных установок. В ней были использованы ситчатые тарелки. При проведении промышленных испытаний агрегатов на повышенных расходах флегмовое отношение  $g/G (L/V)$  для агрегатов с внутриблочной дозировкой составляло 0,09, а для агрегатов без внутриблочной дозировки – 0,126. В результате анализа было получено, что увеличение  $L/V$  для

колонн с одинаковым живым сечением тарелок приводит к снижению диапазона устойчивой работы колонны и уменьшению максимально возможного расхода. Так, при  $L/V = 0,092$  граница зализывания определялась значением  $V = 24000 \text{ м}^3/\text{ч}$ , а при  $L/V = 0,126$  — значением  $V = 20600 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Используя метод очистки конвертированного газа от  $\text{CO}$  промывкой жидким  $\text{N}_2$ , некоторые зарубежные фирмы разработали подобные агрегаты очистки. Сравнение показателей работы отечественного агрегата с аналогичными установками некоторых зарубежных фирм [36], приведенное в табл. 9, свидетельствует, что по основным технико-экономическим показателям он не уступает зарубежным установкам.

В табл. 10 приведены основные показатели, характеризующие работу агрегатов промывки жидким азотом на расчетной и максимальной производительностях, полученных при испытаниях модернизированного агрегата [8, 74].

Агрегаты промывки конвертированного газа жидким азотом с криогенным азотным циклом среднего давления. В отличие от предыдущей схемы конвертированный газ в схеме установки, показанной на рис. 26, поступает на разделение при давлении приблизительно 1,4 МПа. Низкотемпературный блок, как и в схеме на рис. 25, состоит из трех блоков: двух блоков предварительного охлаждения, в которых охлаждаются конвертированный газ и азот среднего давления, и криогенного блока, в котором конвертированный газ охлаждается и промывается жидким азотом. Потери холода на установке покрываются за счет применения аммиачного холодильного цикла, дроссельного азотного цикла, в котором азот дросселируется при давлении от 2,6 до 1,3 МПа, и расширения окисьюглеродной фракции в турбодетандере с 0,7 до 0,13 МПа.

Таблица 9

Сравнительные характеристики некоторых агрегатов очистки конвертированного газа от  $\text{CO}$

Показатели	Отечественные агрегаты		Агрегат фирмы «Линде» (ФРГ)	Агрегат фирмы «Эр-Ликвид» (Франция)
	Производительность по перерабатываемому газу, $\text{м}^3/\text{ч}$			
	22 000	21 500	31 750	20 500
Массовая производительность по аммиаку, т/ч	9,83	9,63	14,2	9,12
Расход азота общий:				
$\text{м}^3/100 \text{ м}^3$ газа	32,8	35,3	—	—
$\text{м}^3/\text{т}$ аммиака	736	795	736	776,6
В том числе азота высокого давления:				
$\text{м}^3/100 \text{ м}^3$ газа	11,8	14,3	20,4	34,6
$\text{м}^3/\text{т}$ аммиака	265	320	457	776,6
Расход электроэнергии:				
$\text{кВт} \cdot \text{ч}/100 \text{ м}^3$ газа	9,2	10	—	10,1
$\text{кВт} \cdot \text{ч}/\text{т}$ аммиака	206	226	—	227,6

Таблица 10

Основные показатели работы агрегатов промывки с азотным циклом высокого давления и предварительным аммиачным охлаждением

Показатели	Производительность, $\text{м}^3/\text{ч}$	
	расчетная (номинальная)	максимально достигнутая
	20 000 (15 000)	25 600
<i>Конвертированный газ</i>		
Объемная доля компонента, %:		
$\text{H}_2$	90—93	90,7
$\text{N}_2$	0,5—5,0	3,9( $\text{N}_2 + \text{Ar}$ )
Ar	0,8—1,0	
CO	2,5—5,0	4,9
$\text{CH}_4$	0,5—1,5	0,5
Давление, МПа	2,7—3,1	2,9
Пределы нагрузки агрегата, $\text{м}^3/\text{ч}$	7000—25000	—
<i>Азот</i>		
Объемный расход, $\text{м}^3/\text{ч}$	7000	—
В том числе азот высокого давления	3000	3240
Давление, МПа	19,6	19,0
<i>Азотно-водородная смесь</i>		
Объемная доля компонента, %:		
$\text{H}_2$	91—93	91,3
$\text{N}_2$	7—9	8,7
CO	20·10 <sup>-4</sup>	(0÷13)10 <sup>-4</sup>
$\text{O}_2$	20·10 <sup>-4</sup>	—
Давление, МПа	2,6—3,0	2,8
Объемный расход, $\text{м}^3/\text{ч}$	25000(75% $\text{H}_2$ + 25% $\text{N}_2$ )	25278
<i>Окисьюглеродная фракция</i>		
Объемная доля компонента, %:		
CO	20—30	35,2
$\text{N}_2 + \text{Ar}$	45—70	57,1
$\text{H}_2$	5—7	4,0
$\text{CH}_4$	2—8	3,7
Давление, МПа	0,105—0,13	0,16
Объемный расход, $\text{м}^3/\text{ч}$	2000	3562

В связи с тем что в данной схеме охлаждение конвертированного газа и азота среднего давления в блоках предварительного охлаждения производится до 276 К, исключается возможность замерзания теплообменных аппаратов этих блоков и выпадения в них влаги в виде льда или снега, что, в свою очередь, позволило отказаться от применения в схеме переключающихся предварительных и аммиачных теплообменников.

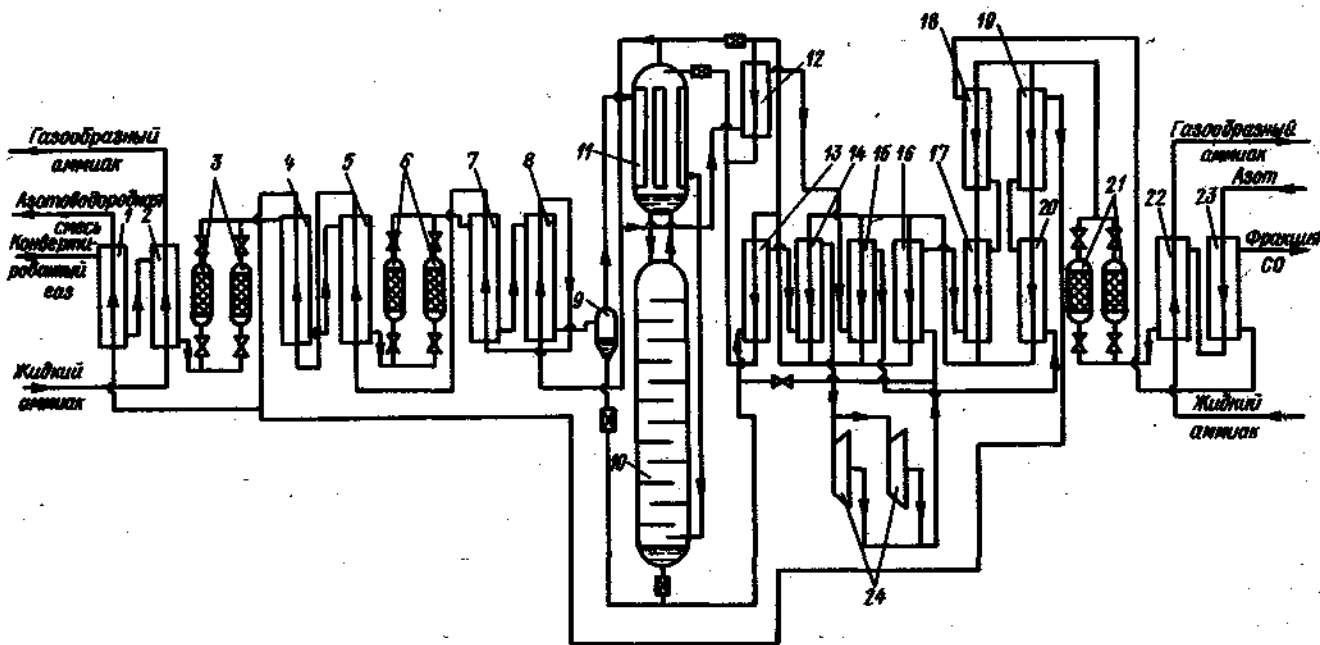


Рис. 26. Схема агрегата очистки конвертированного газа с турбодетандерами на потоке окиси углерода

Исходная газовая смесь после очистки от  $\text{CO}_2$  при  $p = 1,4$  МПа и температуре до 323 К поступает в предварительный теплообменник 1, где охлаждается азотоводородной смесью до 285 К. Последующее охлаждение до 276 К производится в аммиачном теплообменнике 2. Сконденсировавшаяся в этих аппаратах влага вместе с потоком конвертированного газа поступает во влагоотделитель (на схеме не показан), где конденсат отжимается, а поток газа поступает в адсорбционный блок осушки 3. Дальнейшее охлаждение конвертированного газа осуществляется в теплообменниках 4 и 5, находящихся в криогенном блоке. В этих аппаратах газ охлаждается до 185 К, после чего направляется в низкотемпературные адсорберы 6, предназначенные для улавливания из газа окислов азота. Освобожденный от окислов азота газ поступает на дальнейшее охлаждение в теплообменники 7 и 8. На выходе из этих аппаратов температура газа понижается до 96 К, что сопровождается конденсацией метановой фракции. Сконденсировавшаяся метановая фракция отделяется в сепараторе 9, а поток газа подается в межтрубное пространство сатуратора 11. В межтрубном пространстве этого аппарата конвертированный газ охлаждается до 80 К азотоводородной смесью и испаряющийся жидкий азотом, которые движутся в трубном пространстве, а затем подается в нижнюю часть промывной колонны 10. Жидкий азот, просекающийся в верхнюю часть трубного пространства сатуратора, стекает по трубкам вниз, а навстречу ему движется поток азотоводородной смеси, который насыщается азотом. Этот процесс сопровождается охлаждением азота и азотоводородной смеси.

Поток азота поступает в агрегат очистки конвертированного газа при давлении 2,6 МПа. В блоке предварительного охлаждения азота он проходит через предохранительный теплообменник 23, а затем через аммиачный теплообменник 22, в котором охлаждается жидким  $\text{NH}_3$ , кипящим при  $T = 271$  К, до температуры 276 К. Влага, сконденсировавшаяся из азота в этих аппаратах, отделяется во влагоотделителе, после чего окислительная осушка азота завершается в адсорбционном блоке 21. Поток последовательно охлаждается в теплообменниках 19, 20, 15 и 12 до температуры 100 К, обратным потоком азотоводородной смеси, а другой — в теплообменниках 18, 17, 16, 14 и 13 приблизительно до той же температуры охлаждается потоком окисьюуглеродной фракции. Оба потока азота после смешения просекаются до  $p \approx 1,3$  МПа, и поступают в трубное пространство сатуратора 11, а затем в промывную колонну 10. Часть азота перед поступлением в теплообменник 12 просекается в поток азотоводородной смеси, выходящей из сатуратора 11 для получения смеси стехиометрического состава ( $75\% \text{N}_2 + 25\% \text{N}_2$ ).

Жидкая окисьюуглеродная фракция, отводимая из куба промывной колонны, соединяется с потоком конденсата, отводимого из сепаратора 9, и оба потока просекаются до давления приблизительно 0,7 МПа. Далее этот поток подогрывается в теплообменниках 13 и 14 до 170 К и расширяется в турбодетандере 24 до  $p = 0,13$  МПа. Затем окисьюуглеродная фракция последовательно подогрывается в теплообменниках 16, 17, 18 и 23 и при температуре около 300 К выводится из установки.

Часть азотоводородной смеси, выходящей из сатуратора 11, используется для охлаждения азота в теплообменниках 12, 15, 20 и 19, а другая часть подогревается в теплообменниках 8, 7, 5 и 4, охлаждая поток конвертированного газа. Далее оба потока соединяются перед теплообменником 1, пройдя который, выводятся из установки.

Использование азотного цикла среднего давления позволяет предотвратить сжатие азота в турбокомпрессорах, что исключает возможность попадания масла с потоком азота в аппараты криогенного блока.

В табл. 11 приведены основные технологические показатели работы вышерассмотренных агрегатов с азотным циклом среднего давления.

Установка отмывки жидким азотом синтез-газа высокого давления для производства аммиака. В работах [107, 108] отмечается, что когда исходным сырьем для получения азотоводородной смеси служит уголь или мазут, которые перерабатываются путем газификации с использованием кислорода, получаемого на воздухоразделительной установке, то на заключительной стадии очистки смеси  $H_2-N_2$  в ряде случаев целесообразно использовать промывку смеси жидким азотом.

Применение этого метода очистки синтез-газа является наиболее оправданным, когда в технологической схеме на стадии очистки газа от  $H_2S$  и  $CO_2$  используется очистка смеси холодным метанолом (процесс «Ректизол») [114]. При использовании холодного метанола уменьшается количество циркулирующего раствора и возрастает селективность растворителя, так как растворимость  $CO_2$  с понижением температуры резко возрастает. Сочетание процессов очистки смеси холодным метанолом и промывки ее жидким азотом позволяет существенно повысить технико-экономическую эффективность всего комплекса получения азотоводородной смеси для цикла синтеза аммиака.

Принципиальная схема криогенной части комплекса очистки синтез-газа показана на рис. 27. В криогенный блок разделяемая смесь поступает из блока очистки смеси холодным метанолом при температуре 215–220 К и давления 4–15 МПа. Состав смеси, объемная доля, % следующий:  $H_2$  – 95;  $CO$  – 4;  $Ar$  – 0,5;  $CH_4$  – 0,5; кроме того, в ней может содержаться от 2 до  $20 \cdot 10^{-4}$  %  $CO_2$  и  $CH_3OH$ . Для удаления из смеси  $CO_2$  и  $CH_3OH$  она пропускается через адсорберы 1, заполненные синтетическими цеолитами. Затем смесь последовательно охлаждается в теплообменниках 3–5 и подается в промывную колонну. Промывка газовой смеси жидким азотом в колонне 7 осуществляется при температуре 80–90 К и вышеназванном давлении, при котором смесь подается в криогенный блок.

Верхний продукт, выходящий из колонны, содержит около 90%  $H_2$  и 10%  $N_2$ ; при этом остаточное содержание  $CO$  может составлять ниже  $1 \cdot 10^{-4}$  %. Жидкость, отбираемая из куба колонны 7, первый раз дросселируется до промежуточного давления в сепаратор 6, что позволяет выделить из нее значительное количество растворенного в ней водорода. После вторичного дросселирования до давления, близкого к атмосферному, она испаряется и подогревается в теплообменниках 5 и 8. Основные потери холода в криогенном блоке покрываются за счет холода окисьюглеродной фракции, которая дросселируется от рабочего

Таблица 11

Основные показатели агрегата промывки с азотом жидким средним давлением и комбинированной объемной производительностью 32 000 м<sup>3</sup>/ч конвертированного газа

Потоки	Объемная доля компонента, %							Давление, МПа	Объемный расход, м <sup>3</sup> /ч	Расход энергии, кВт·ч на 100 м <sup>3</sup>
	$H_2$	$N_2$	$CO$	$Ar$	$CH_4$	$CO_2$	$NO$			
Конвертированный газ	91,0–93,8	0,6–1,5	2,4–3,0	1,0–1,5	2,0–3,0	$10 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	1,5	21 000–34 000	10,7
Азот	—	99,998	—	—	—	—	—	2,7–3,0	12 100	—
Азотоводородная смесь	75,0	25,0	Не более $1 \cdot 10^{-3}$	Не более $1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	1,3	38 200	8,8
Окисьюглеродная фракция	2,4	55,65	20,45	6,9	14,6	—	—	0,14–0,18	4 900	—

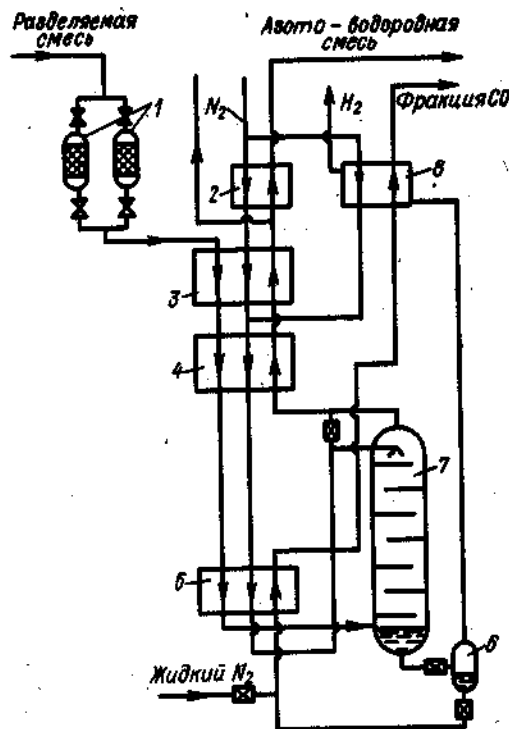


Рис. 27. Схема криогенного блока для отмывки жидким азотом синтез-газа высокого давления

давления процесса промывки до давления, близкого к атмосферному. Дополнительное количество холода для криогенного блока обеспечивает дозировочный азот, который посылают в криогенный блок при давлении более высоком, чем давление потока разделяемой смеси. Верхний продукт, выходящий из промывной колонны, перед поступлением в теплообменник 4 смешивается с частью азота, сконденсированного в теплообменнике 5. В результате смешения этих потоков получают азотоводородную смесь стехиометрического состава (75%  $N_2$  и 25%  $N_2$ ), которая затем подогревается в теплообменниках 4–2.

Азот, сдросселированный в синтез-газ, покидает установку с парциальным давлением в синтез-газе, равным приблизительно 25% от давления на входе в криогенный блок. В данном случае смешение азота и водорода приводит к эффекту, подобному эффекту Джоуля – Томсона, который для больших количеств газа, перерабатываемого на установке, является достаточным для получения необходимого охлаждения и покрытия холодопотерь. При давлении разделяемой смеси на входе в криогенный блок ниже 5,0 МПа может возникнуть потребность в дополнительном источнике холода. В качестве дополнительного источника ка может быть использован жидкий азот, который в необходимом ко-

личестве из воздухоразделительной установки подается в линию окисьюглеродной фракции, входящей в теплообменник 5.

В установках такого типа отпадает необходимость включения в схему азотного холодильного цикла высокого или среднего давления, как это имело место в ранее рассмотренных агрегатах отмывки конвертированного газа от CO жидким азотом. В табл. 12 приведены данные по составу разделяемой смеси, поступающей на ректизольно-азотную очистку, продуктам разделения, значениям потоков и их давлений для установки, используемой в цикле синтеза аммиака при производительности 1000 т/сут  $NH_3$ . Установленная мощность энергооборудования такой установки ректизольно-азотной очистки составляет 950 кВт [114].

Низкотемпературная очистка конвертированного газа с избыточным количеством азота от окиси углерода. При производстве аммиака на базе паровоздушной шахтной конверсии метана получают газ с соотношением  $H_2:N_2 \approx 1:1$ . В связи с тем что для цикла синтеза аммиака требуется газ с соотношением  $H_2:N_2 = 3:1$ , избыточный азот, содержащийся в газе, полученном в результате конверсии, может быть сконденсирован и использован для отмывки газа от нежелательных примесей. В работе [50] отмечается, что этот процесс может найти применение не только на стадии очистки азотоводородной смеси при получении аммиака, но и при очистке других водородосодержащих газов, которые часто не используются из-за наличия в них значительного содержания азота.

Принципиальная схема промывной колонны, предназначенной для очистки газовой смеси с повышенным содержанием азота от примесей, показана на рис. 28. Газовая смесь поступает в нижнюю часть колонны 1 при температуре конденсации, где орошается жидким азотом, сконденсированным из смеси в дефлегматоре 2. В случае необходимости в верхней части колонны может быть размещено два дефлегматора, в межтрубном пространстве которых кипение криопродуктов, используемых для конденсации азота в трубном пространстве, будет осуществляться при различных температурах. В межтрубном пространстве дефлегматора, в частности, может дросселироваться кубовая жидкость, которая в этом случае в качестве основного компонента содержит азот.

В работе [50] было проведено теоретическое и экспериментальное исследование процесса абсорбции окиси углерода из смеси  $H_2 - CO - N_2$ , конденсирующейся жидким азотом. В отличие от ранее рассмотренных установок процесс расчета промывной колонны в этом случае усложняется тем, что количество промывочного азота не является независимой переменной, а определяется как разность между количеством его в исходном газе и в очищенной газовой смеси. Температуры верхнего и нижнего сечений абсорбера зависят от давления, при котором протекает процесс абсорбции, и состава разделяемой смеси. Чем больше давление в промывной колонне, тем выше должна быть температура в верхней части колонны, так как от нее зависит соотношение  $H_2:N_2$  в очищенном газе. Температура разделяемой смеси на входе в колонну (нижнее сечение абсорбера) соответствует температуре начала конденсации смеси и, следовательно, зависит от ее состава.

Потоки	Молярная доля компонента, %						Объемный расход, тыс. м <sup>3</sup> /ч	Давление, МПа
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	Ar	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
Исходный газ	61,39	0,08	2,60	0,33	0,33	34,55	137	7,5
Синтез-газ	75,00	25,00	5 · 10 <sup>-4</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup>	1 · 10 <sup>-4</sup>	-	111,36	6,8
Окисьюглеродная фракция	6,71	35,59	46,28	5,83	5,53	-	7,56	0,105
Остаточный газ*	0,76	8,20	0,11	0,02	0,06	90,85	50,29	0,105
Фракция H <sub>2</sub> S*	-	1,90	-	-	-	68,30	2,39	0,192
Азот	-	100	-	-	-	-	30,40	7,65
Азот низкого давления**	-	100	-	-	-	-	4,20	0,4

\* Фракция, получаемая при очистке исходного газа в процессе «Регтисон».

\*\* Азот низкого давления используется в процессе «Регтисон».

Теоретический анализ, выполненный в работе [50] для смесей H<sub>2</sub> - CO - N<sub>2</sub>, поступающих на очистку от CO, в которых отношение N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> менялось от 0,58:1 до 1,6:1, а давление - от 1,08 до 2,55 МПа, показал, что при соотношении N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> ≥ 1:1 для данного диапазона давлений отмывка CO возможна, так как значение A > 1, где A - абсорбционный фактор. При проведении теоретического анализа фактор абсорбции A = L/(VK<sub>CO</sub>) рассчитывался из предположения, что температура кубовой жидкости равна температуре газа на входе в промывную колонну. При N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> < 1, A < 1 для каждого из давлений. Это свидетельствует о том, что в таких случаях невозможно полностью очистить газ от окиси углерода и одновременно получить азотоводородную смесь стехиометрического состава. Повышение давления в процессе абсорбции приводит к тому, что для получения очищенной стехиометрической смеси необходимо увеличивать содержание азота в исходной смеси. Так, для того чтобы A = 1,1 при 1,08 МПа, молярная доля азота в исходном газе должна составлять 46%, а при 2,55 МПа она увеличивается до 52%. Результаты опытной проверки процесса абсорбции в целом подтвердили данные теоретического анализа.

Когда соотношение N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> в исходном газе настолько мало, что невозможно добиться полного извлечения CO, целесообразно повышать отношение L/V за счет частичной подпарки кубовой жидкости [50]. В этом случае процесс представляет собой ректификацию с колонной, состоящей из исчерпывающей и укрепляющей частей. При подпарке кубовой жидкости состав газа в месте ввода разделяемой смеси в колонну изменяется: в нем увеличивается содержание N<sub>2</sub> и CO, возрастает и равновесная концентрация CO в жидкости, так как кубовая жидкость контактирует не с разделяемой газовой смесью, а с собственными парами.

При подпарке удавалось добиться тонкой очистки от CO (остаточное содержание CO в смеси H<sub>2</sub> - N<sub>2</sub> было около 40 · 10<sup>-4</sup>%) при LV = 0,24 ÷ 0,29. В этих режимах значение A без подпарки меньше единицы, однако за счет подпарки и изменения состава газа в месте ввода разделяемой смеси A увеличивается до 1,15 - 1,3. Существенным достоинством данного метода очистки конвертированного газа является то, что он исключает наличие внешнего источника получения азота (воздухоразделительной установки), необходимого для отмывки разделяемой смеси от CO и дозирования получаемой азотоводородной смеси для достижения стехиометрического состава смеси.

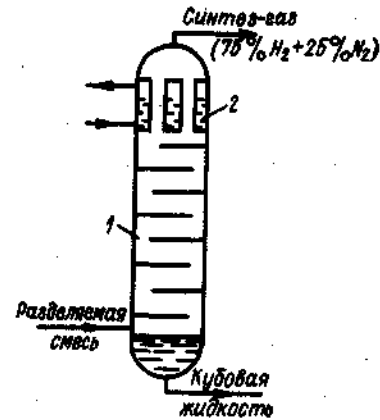


Рис. 28. Схема промывной колонны для очистки конвертированного газа, содержащего избыточное количество азота



## 12. УСТАНОВКИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ КОКСОВОГО ГАЗА

Состав разделяемой смеси. Коксовый газ — это побочный продукт, получаемый при коксовании углей, на протяжении многих десятилетий он является одним из источников сырья в химической промышленности для получения азотоводородной смеси. В среднем при переработке 1 т коксующихся углей получают от 300 до 360 м<sup>3</sup> коксового газа. Это сложная газовая смесь, состав которой изменяется в довольно широких пределах и зависит от многих факторов (состава шихты, периода коксования, состояния и режима работы печей и т. д.).

Средний состав коксового газа [84], получаемый при коксовании углей трех важнейших угольных бассейнов СССР, приведен в табл. 13.

Кроме указанных в табл. 13 основных компонентов в газе также содержится небольшое количество соединений органической серы, бензола и его гомологов, аммиака, окиси азота и других примесей.

Таблица 13

Средний состав коксового газа, получаемого при коксовании углей различных угольных бассейнов СССР

Угольные бассейны	Объемная доля компонента, %							
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> и C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> и C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
Донецкий	61,0	26,0	1,8	5,6	1,7	2,6	0,3	1,0
Кузнецкий	57,6	25,9	2,5	8,3	2,5	2,5	0,4	0,3
Уральский (Губаха)	56,1	28,6	4,0	5,1	2,5	3,1	0,4	—

В настоящее время состав коксового газа, поступающего с коксохимических заводов для последующей переработки, регламентируется ГОСТ 8330—74, по которому в зависимости от технологии производства и метода очистки выпускают коксовый газ марок А, Б и В. В соответствии с ГОСТ 8330—74 содержание отдельных компонентов в газе должно находиться в следующих пределах:

Содержание компонентов	Нормы для марок		
	А	Б	В
H <sub>2</sub> , % по объему, не менее . . . . .	61	60	59
O <sub>2</sub> , % по объему, не более . . . . .	0,8	0,8	0,8
NO, см <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> , не более . . . . .	0,1	0,6	6,0
Нафталин, г/м <sup>3</sup> , не более:			
зимой . . . . .	0,005	0,15	0,15
летом . . . . .	0,04	0,15	0,15
Углеводороды бензольного ряда и другие примеси, поглощаемые активированным углем, г/м <sup>3</sup> , не более . . . . .	0,5	3,5	3,0
H <sub>2</sub> S, см <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> , не более . . . . .	300	Не нормируется	
H <sub>2</sub> O, г/м <sup>3</sup> , не более:			
зимой . . . . .	0,25	Не нормируется	
летом . . . . .	0,50	»	

При криогенном разделении коксового газа наличие некоторых примесей, содержащихся в нем, является крайне нежелательным, так как их присутствие нарушает нормальный ход процесса разделения газа и ос-

ложняет последующее использование выделяемых компонентов. Поэтому коксовый газ, подаваемый с коксохимических заводов в установку низкотемпературного разделения, проходит предварительную очистку от ряда примесей.

Очистка газа от бензола и нафталина производится регенерированным соляровым и каменноугольным маслом в скрубберах либо путем адсорбции активированным углем. В этом случае одновременно с бензолом и нафталином из газа поглощается и часть органических соединений серы.

Находящиеся в коксовом газе в микроконцентрациях окислы азота и непредельные углеводороды способны при низких температурах в присутствии кислорода образовывать взрывоопасные комплексы. При низких температурах в аппаратах криогенного блока возможна кристаллизация ацетилена, который может накапливаться в теплообменных аппаратах во взрывоопасных количествах.

Для удаления из коксового газа окиси азота и ацетилена наиболее часто используют метод каталитического гидрирования при T = (400 ÷ 470) К с использованием палладиевого и рутениевого катализаторов. При этом предварительно основное количество окиси азота удаляют из газа путем ее окисления в безнасадочном скруббере при температуре около 370 К. Образующаяся при этом двуокись азота реагирует с непредельными углеводородами и периодически сбрасывается в шламособорник.

Весьма вредной примесью является сероводород, который содержится в коксовом газе и вызывает сильную коррозию аппаратов, отравляет катализатор, используемый в процессе синтеза аммиака, если попадает в азотоводородную смесь, и ухудшает нормальную смазку цилиндров компрессора. Как и все газовые смеси, подвергающиеся криогенному разделению, коксовый газ должен быть очищен от двуокиси углерода, которая при охлаждении выделяется из него в твердом виде, забивая аппаратуру, трубопроводы и арматуру.

Удаление из коксового газа цианистых соединений производится методом абсорбции в скрубберах, где для промывки используется умягченная вода. Одновременно в воде растворяются двуокись азота, а также часть CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и нафталина. На следующем этапе очистки двуокись углерода и сероводород удаляют абсорбцией, применяя в качестве абсорбента аммиачную воду. В реакцию с аммиаком вступают и остатки цианистых соединений. Для поглощения испарившегося аммиака газ затем промывают водой и направляют в скрубберы для удаления остатков CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S путем промывки раствором NaOH.

После очистки содержание примесей в коксовом газе, поступающем в криогенный блок, составляет не более:

S <sub>орг</sub> . . . . .	30 мг/м <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> S . . . . .	1,0 см <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> . . . . .	0,7 »	CO <sub>2</sub> . . . . .	20 »
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> . . . . .	20 »	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	200 »
NH <sub>3</sub> . . . . .	12 »	NO* . . . . .	0,01 »
		HCN . . . . .	Следы

\* По перманганатному методу.

Дальнейшее разделение коксового газа с целью извлечения из него отдельных компонентов для их последующего промышленного использования производится с применением низких температур, позволяющих осуществить процесс разделения с минимальными энергозатратами.

Установка для разделения коксового газа с расширенным окисьюуглеродной фракции в турбодетандерах. Одна из первых установок для криогенного разделения коксового газа была построена фирмой «Линде» и пущена в эксплуатацию в Остенде (Бельгия) в 1926 г. Промышленное применение этого метода для разделения коксового газа дало столь хорошие результаты, что уже в 1928 г. мощность этой установки была удвоена. В последующие годы, вплоть до настоящего времени, за рубежом было построено и введено в эксплуатацию большое число установок, предназначенных для разделения коксового газа. Практически для всех установок, выпускавшихся в последние годы, характерны увеличение их единичной мощности и обеспечение комплексного разделения коксового газа, когда наряду с извлечением из него азотоводородной смеси извлекаются и некоторые другие ценные для промышленности продукты, и в первую очередь этилен.

В СССР первый завод, на котором разделение коксового газа производилось при криогенных температурах, был пущен в эксплуатацию в 1933 г. В течение многих лет на отечественных заводах для разделения коксового газа применялись главным образом агрегаты типа Г-7500. Эти установки, подробное описание которых дано в работах [74, 83], были предназначены для переработки 10 000 м<sup>3</sup>/ч коксового газа и получения 7500 м<sup>3</sup>/ч азотоводородной смеси. Холодотепер, имевшие место в криогенном блоке, покрывались за счет включения в схему установки криогенного азотного цикла высокого давления и дросселирования фракций, полученных при разделении газа. Предварительное охлаждение коксового газа и азота высокого давления до  $T = 228$  К осуществлялось с помощью аммиачной холодильной установки. Давление коксового газа, подаваемого на разделение, составляло 1,2–1,3 МПа.

Основные недостатки агрегатов Г-7500: небольшая производительность; повышенный расход электроэнергии, как следствие значительной недорекуперации; повышенное содержание кислорода (до  $1 \cdot 10^{-2}\%$ ) и окиси углерода  $[(10 \div 50) \cdot 10^{-4}\%]$  в азотоводородной смеси; наличие теплообменников сложной конструкции, имеющих значительное гидравлическое сопротивление; относительная непродолжительность рабочей кампании (около 2 месяцев) из-за большого содержания примесей в коксовом газе.

В настоящее время на смену агрегатам Г-7500 пришли более мощные агрегаты, перерабатывающие 32 000 м<sup>3</sup>/ч коксового газа с включением в схему установки детандеров при наличии криогенного азотного цикла и предварительного аммиачного охлаждения. Схема одной из таких установок [83] показана на рис. 29.

Коксовый газ поступает в низкотемпературную установку при давлении 1,6 МПа и температуре около 310 К. Предварительное охлаждение коксового газа до температур 278–283 К производится в теплообменниках 1 и 2. В первом из них коксовый газ охлаждается до 293 К

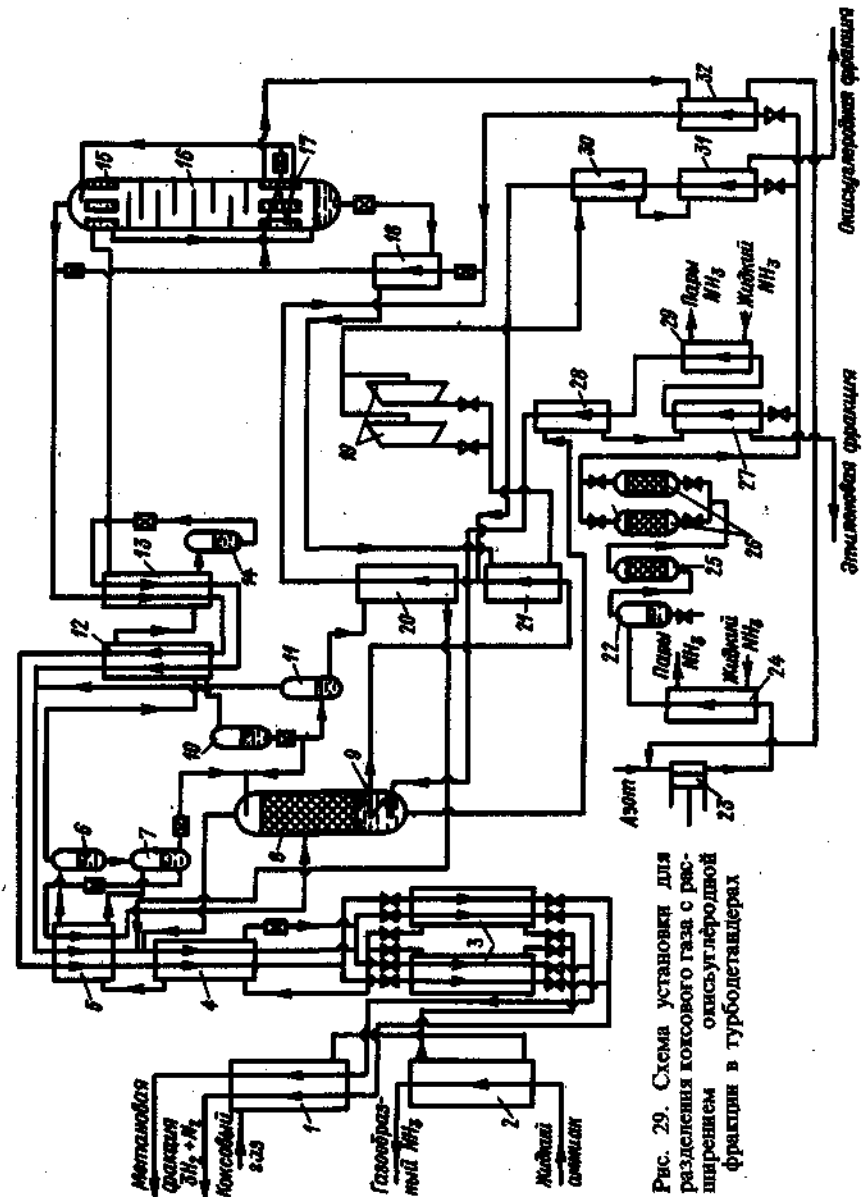


Рис. 29. Схема установки для разделения коксового газа с расширенным окисьюуглеродной фракции в турбодетандерах

обратными потоками азотоводородной смеси и метановой фракции, а во втором — аммиаком, кипящим при  $T = 271$  К. Дальнейшее охлаждение коксового газа осуществляется в теплообменниках 3, из которых он выходит с температурой 203—193 К.

В связи с тем что в этих аппаратах одновременно с охлаждением газа происходит конденсация и вымораживание влаги и остатков бензола, содержащихся в газе, они работают периодически. Отогрев теплообменников производится небольшим количеством азотоводородной смеси, которая подается в них с температурой около 333 К.

При дальнейшем охлаждении коксового газа азотоводородной смесью и метановой фракцией в теплообменнике 4 до 163—158 К из него конденсируется пропиленовая фракция, которая кроме пропилена содержит в своем составе этилен, этан и двуокись углерода. Эта фракция отводится в сборник конденсата (на рис. 29 не показан) и дросселируется в метановую фракцию, входящую в теплообменник 3. В этиленовом конденсаторе 5 коксовый газ охлаждается до 128 К смесью  $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ , метановой и этиленовой фракциями. Сконденсированная в аппарате 5 этиленовая фракция отводится в сборник 7, куда отводится и конденсат из сепаратора 6 после прохождения через него коксового газа, выходящего из аппарата 5. Часть фракции  $\text{C}_2\text{H}_4$ , отбираемой из сборника 7, дросселируется до  $p \approx 0,3$  МПа, проходит через конденсатор 5 в виде обратного потока, где частично испаряется, охлаждая коксовый газ, а оттуда подается в колонну концентрирования этилена 8. Другая часть этиленовой фракции из сборника 7 подается непосредственно в качестве флегмы в верхнюю часть этиленовой колонны 8, дросселируясь до 0,3 МПа.

Последующая ступень охлаждения коксового газа осуществляется в метановых конденсаторах 12 и 13. В этих аппаратах коксовый газ соответственно охлаждается до 108—118 К и 88 К метановой фракцией и азотоводородной смесью. Сконденсированная в теплообменнике 13 метановая фракция собирается в сборнике 14, откуда после дросселирования до  $p \approx 0,2$  МПа направляется на охлаждение коксового газа в теплообменники 13, 12, 5, 4, 3 и 1. Другая часть метановой фракции, которая содержит незначительное количество этилена и сконденсировалась в аппарате 12, отводится в сборник 10, откуда дросселируется в сепаратор 11. Перед сепаратором поток жидкой метановой фракции разделяется на две части. Одна часть направляется на орошение этиленовой колонны, а другая поступает в сепаратор 11. Пары метановой фракции, выходящие из сепаратора, смешиваются с основным потоком этой же фракции на входе в теплообменник 5, а жидкость испаряется и последовательно подогревается в теплообменниках 20, 4, 3 и 1.

Из конденсатора метана поток коксового газа направляется в межтрубное пространство сатуратора 15, находящегося в верхней части промывной колонны 16, где он охлаждается до 83 К испаряющимся азотом в потоке водорода. Такая же температура поддерживается и в трубном пространстве азотного испарителя 17 с помощью жидкого азота. В промывной колонне 16 производится окончательное разделение коксового газа, в ходе которого содержащиеся в нем метан и окис

углерода на тарелках колонны 16 отмывают жидким азотом. Полученная чистая азотоводородная смесь с содержанием азота 10—14 объемных долей, %, выходит из промывной колонны и направляется в сатуратор, где насыщается испаряющимся азотом. Выходящая из сатуратора азотоводородная смесь с температурой 83—88 К доводится до стехиометрического состава (внутриблочная дозировка) и последовательно подогревается в теплообменниках 13, 12, 5, 4, 3, 1, а по выходе из последнего теплообменника направляется в цех синтеза аммиака.

Азот, сжатый в компрессоре 23 до давления 18—20 МПа, проходит через аммиачный теплообменник 24, где охлаждается до 278—283 К, влагоотделитель 22, очищается от масла на активированном угле в адсорбере 25 и осушается в блоке осушки 26, заполненном силикагелем или алюмогелем. Адсорберы 26 работают периодически и регенерируются обратным потоком азота, который поджимается газодувкой (на рис. 29 не показана) до  $p = 0,15$  МПа и подогревается перед адсорберами до 450—490 К. После прохождения через адсорберы 26 азот распределяется на три потока. Первый поток охлаждается этиленовой фракцией в теплообменнике 27, а затем в аммиачном испарителе 29 до 228—233 К. Дальнейшее охлаждение этого потока производится этиленовой фракцией в теплообменнике 28 и змеевике 9 куба этиленовой колонны 8, откуда азот выходит с температурой около 163 К, а также в теплообменнике 21 окисьюуглеродной фракцией до температуры 138—153 К. Второй поток азота охлаждается до температуры 133 К в теплообменниках 31 и 30 потоком окисьюуглеродной фракции, а затем, соединившись с первым азотным потоком, поступает в теплообменник 20, где охлаждается метановой фракцией до 113—133 К. Третий поток азота высокого давления охлаждается в теплообменнике 32 обратным потоком азота до температуры приблизительно 153 К.

Затем все три потока азота высокого давления соединяются в один поток и дросселируются до давления 1,8 МПа. Окончательная конденсация и переохлаждение азота до температуры 83—88 К производятся в испарителе окисьюуглеродной фракции 18 и в испарителе 17 промывной колонны 16. По выходе из испарителя часть азота подается в сатуратор, а оставшаяся часть дросселируется до давления 0,105—0,17 МПа в межтрубное пространство испарителя азота 17. Из него испарившийся азот направляют в теплообменник 32, а затем — во всасывающую линию азотного компрессора.

Жидкая окисьюуглеродная фракция, отводимая из промывной колонны, имеет примерно следующий состав, объемная доля, %:  $\text{H}_2$  — 3—8;  $\text{CH}_4$  — 10—25;  $\text{N}_2$  — 30—60;  $\text{O}_2$  — 2;  $\text{CO}$  — 20—60. Она дросселируется до  $p \approx 0,6$  МПа, испаряется и подогревается до 153 К в аппаратах 18 и 21; затем, пройдя через детандерные фильтры (на рис. 29 не показаны), расширяется в турбодетандере 19 до 0,13—0,16 МПа, вследствие чего охлаждается примерно до 108 К. Далее ее используют для охлаждения азота высокого давления в теплообменниках 30 и 31.

Этиленовая фракция концентрируется в колонне 8 и выводится из куба с содержанием, объемная доля, %:  $\text{C}_2\text{H}_4$  — не менее 45;  $\text{CH}_4$  — 15—

20, остальное —  $C_2H_6$ . Затем она испаряется и подогревается в теплообменниках 28 и 27.

Азотоводородная смесь и все фракции, выходящие из агрегата разделения коксового газа, имеют на выходе температуру, близкую к температуре окружающей среды.

Незначительное количество азота, подаваемого в криогенный блок, расходуется для продувки в лабиринтных уплотнениях турбодетандеров, и около  $50-100 \text{ м}^3/\text{ч}$   $N_2$  после прохождения через блок осушки отбирается для создания избыточного (около  $100 \text{ Н/м}^2$ ) давления в кожухе криогенного блока.

На коллекторах коксового газа перед входом в криогенный блок и на выходе азотоводородной смеси из теплообменника 1 установлены свечи для аварийного сброса в атмосферу.

Для данной установки затраты энергии на  $1 \text{ м}^3$  получаемой азотоводородной смеси примерно в 1,3 раза меньше, а на  $1 \text{ т}$   $NH_3$ , с учетом сжатия азотоводородной смеси, в 1,25 раза меньше, чем в установке Г-7500.

Кроме рассмотренного агрегата разделения коксового газа существуют еще две модификации подобных агрегатов с номинальной производительностью около  $32000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Техническая характеристика этих модификаций, по данным [74], приведена в табл. 14. Все они предназначены для получения синтез-газа для производства аммиака, концентрированной этиленовой фракции, метановой и окисьюглеродной фракций (для агрегатов модификаций I и II) и богатого газа (для агрегата модификации III).

Все агрегаты работают по схеме с криогенным азотным циклом высокого давления, предварительным аммиачным охлаждением и расширением газа в детандере. В агрегатах модификации II установлен турбодетандер на потоке окисьюглеродной фракции, а в агрегатах модификации III — поршневой детандер на потоке азота высокого давления. Пределы объемных расходов агрегата каждой модификации по коксовому газу составляют  $20000-35000 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Затраты энергии на  $100 \text{ м}^3$  азотоводородной смеси для агрегата каждой модификации соответственно составляют 10,9; 9,33 и  $10,55 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ .

Установки с регенераторами для разделения коксового газа. На долю содержащихся в коксовом газе метана и других предельных и непредельных углеводородов приходится около  $1/3$  объема. При получении азотоводородной смеси все это количество примесей путем конденсации должно быть выделено из коксового газа. С увеличением производительности установок, когда приходится охлаждать значительные количества газа, усложняется конструкция и увеличиваются габариты теплообменных аппаратов. Эти трудности в значительной степени удается преодолеть путем использования в крупных установках регенераторов, подобно тому как это делается в воздухоразделительных установках. Регенераторы, для которых значение удельной поверхности (компактности) во много раз больше, чем для теплообменников кожухотрубного или витого поперечноточного типа, обычно используют в той части установки, где через теплообменные аппараты должны проходить нан-

Таблица 14  
Техническая характеристика агрегатов разделения коксового газа, состав и значение основных компонентов

Модификация	Потоки	Объемная доля компонента, %							Объемный расход, $\text{м}^3/\text{ч}$	Давление, МПа
		$H_2$	$N_2$	CO	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$		
I	Коксовый газ	61,1	4,1	6,2	24,3	1,3	2,4	0,6	31 000	1,2-1,3
	Азот	—	99,993	—	—	—	—	0,004	7 900 (1 000)	1,1-1,2
	Азотоводородная смесь	75	25	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$	24 720	0,13
	Этиленовая фракция	—	—	—	5,6	34,2	60,2	—	1 180	0,125
	Метановая фракция	2,8	2,8	6,2	86,4	—	0,4	1,4	8 565	0,125
II	Окисьюглеродная фракция	4,2	51,0	40,5	2,3	—	—	2,0	3 435	0,105
	Коксовый газ	60,76	2,91	6,77	25,32	1,65	2,26	0,33	31 600	1,6
	Азот	—	99,995	—	—	—	—	0,002	7 200 (600)	18,2
	Азотоводородная смесь	75	25	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	24 800	1,4
	Этиленовая фракция	—	—	—	8,6	40,9	50,5	—	1 270	0,102
III	Метановая фракция	4,5	2,6	12,3	79,2	—	0,8	0,6	9 230	0,125
	Окисьюглеродная фракция	6,6	37,2	34,8	19,7	—	—	1,7	2 900	0,105
	Коксовый газ	61,4	4,1	6,2	23,9	1,3	2,5	0,6	30 800	1,6-1,9
	Азот	—	99,97	—	—	—	—	0,03	8 070 (1 800)	18-19,6
	Азотоводородная смесь	75	25	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	$7 \cdot 10^{-3}$	24 820	1,35-1,45
IV	Этиленовая фракция	—	—	—	17,0	32,0	51,0	—	1 300	1,104
	Богатый газ	2,7	12,3	17,5	65,3	—	0,5	1,7	10 950	0,125

Примечание. В скобках указан азот низкого давления, возвращаемый во всасывающую линию компрессора (цикловой).

Большинство объемов разделяемой смеси. Схема установки для разделения коксового газа с включением регенераторов [120] показана на рис. 30. На разделение в установочном регенераторе [120] показана на рис. 30. На разделение в установочном регенераторе [120] показана на рис. 30. На разделение в установочном регенераторе [120] показана на рис. 30.

Для охлаждения коксового газа и удаления из него значительного количества примесей в схему установки включены четыре регенератора 5: три работающих и один резервный. Коксовый газ поступает в один из регенераторов при давлении 1,1 МПа, проходит через его насадку, охлаждается и очищается от значительного количества примесей, которые конденсируются и вымерзают на насадке. На выходе из регенератора содержится водород в коксовом газе возрастает до 90%, оставшаяся часть — азот, окис углерода и метан. Газ (сырой водород), выходящий из регенератора, подогрывается в теплообменнике 14 и поступает на расширение в турбодетандер 6. В результате расширения в турбодетандере давление сырого водорода снижается до 0,4 МПа, а его температура становится на несколько градусов ниже температуры коксового газа, выходящего из первого регенератора. Эта температура выбирается такой, чтобы не происходила конденсация метана, содержащегося в сыром водороде.

Работа регенераторов осуществляется в такой последовательности. По окончании периода тепло дутья коксовый газ из первого регенератора перепускается в третий регенератор, по которому до этого проходил сквозной петлевой поток сырого водорода. Происходит выравнивание давления в регенераторах, которое устанавливается на уровне 0,6–0,7 МПа. Далее осуществляется выравнивание давлений в первом и втором регенераторах приблизительно до 0,4 МПа за счет перепуска части коксового газа во второй регенератор, через который до этого проходил поток богатого газа под давлением около 0,15 МПа. Оставшаяся в первом регенераторе часть коксового газа перепускается во всасывающую линию компрессора коксового газа 1, с помощью которого внутренний объем регенератора откачивается до давления, близкого к атмосферному.

В это время работает компрессор коксового газа 1, осуществляющий наполнение третьего регенератора коксовым газом до рабочего давления около 1,1 МПа. Компрессор сырого водорода 20 на несколько секунд переключается на подпитку сырым водородом из специального сборника (на рис. 30 не показан). Отсаживающая газодувка 2 работает на полную мощность, обеспечивая оттяжку испаряющегося конденсата в первом регенераторе и подачу этой смеси в трубопровод богатого газа; одновременно ее работа способствует увеличению подачи окислительной фракции из промывочной колонны 13, если давление в первом регенераторе падает ниже 0,205 МПа.

В этот период работы регенераторов давление газа перед турбодетандером 6 на несколько секунд падает (при переключении потока расширившегося газа с третьего регенератора на второй) и в связи с тем, что одновременно уменьшается давление сырого водорода, подаваемого на турбодетандер. Через несколько секунд оба давления возрастают

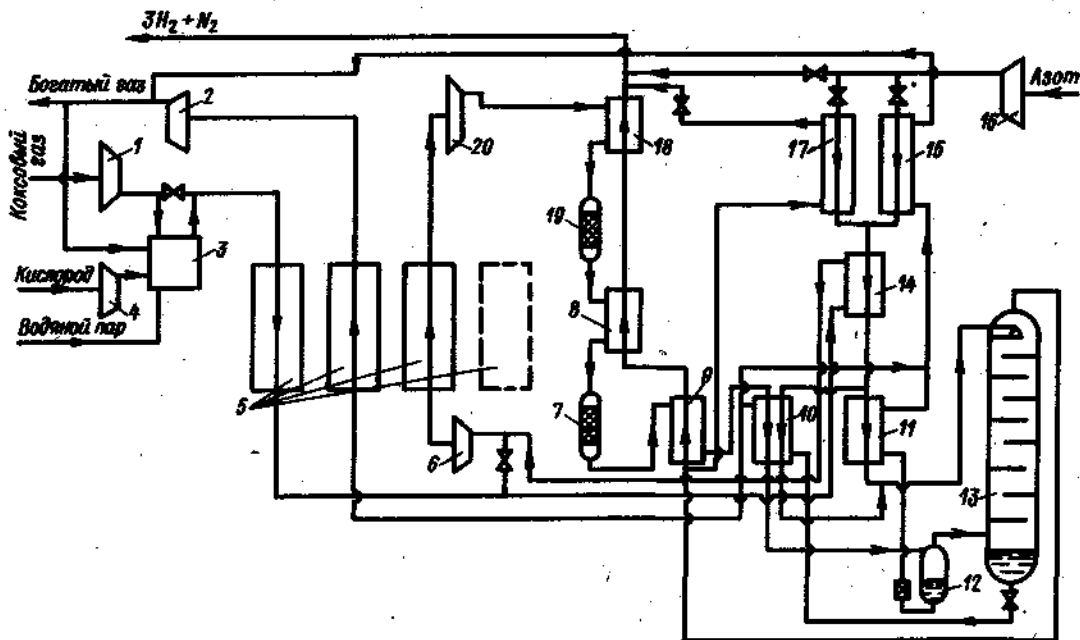


Рис. 30. Схема установки для разделения коксового газа с регенераторами

Потоки	Объемная доля компонента, %							Объемный расход, м <sup>3</sup> /ч	Теплота сто- рания, МДж/м <sup>3</sup>	
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			CO <sub>2</sub>
	Коксовый газ	60,0	5,2	0,2	5,0	23,5	1,8			0,5
Богатый газ	4,9	16,1	0,5	11,3	57,9	4,1	1,1	4,1	22 944	28,5
Сырой водород	87,7	5,2	0,1	4,4	2,6	-	-	-	34 950	-
Азотоводородная смесь	75,0	25,0	-	-	-	-	-	-	39 600	-
Азот	-	100	-	-	-	-	-	-	11 100	-
Потери*	-	-	-	-	-	-	-	-	1 126	-

\* В том числе, м<sup>3</sup>/ч: H<sub>2</sub> - 770; N<sub>2</sub> - 250; CO, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub> - 206.

снова по мере подъема давления во втором и третьем регенераторах. Далее в первом регенераторе происходит очистка насадки от примесей с помощью газодувки 2, которая откачивает испаряющиеся метан, CO<sub>2</sub> и другие компоненты коксового газа, сконденсировавшиеся и вымерзшие на насадке за период теплого дутья. Для облегчения выноса этих примесей в регенератор к концу периода очистки насадки подается поток окисьюглеродной фракции отводимой из промывной колонны 13, после ее испарения и подогрева в теплообменнике 10. Поток сквозной петли сырого водорода, проходя через насадку второго регенератора, охлаждает ее и испаряет остатки конденсата, оставшиеся от предыдущего периода основной очистки. Далее этот поток поджимается компрессором 20 до  $p = 1,4$  МПа, охлаждается в теплообменниках 18, 8, 9 и 10 азотоводородной смесью и окисьюглеродной фракцией, проходит через адсорберы 19 и 7, а затем через сепаратор 12 направляется в промывную колонну 13 для окончательной очистки.

Азот сжимается компрессором 16, охлаждается в теплообменниках 10, 17, 15 и 11 азотоводородной смесью и окисьюглеродной фракцией, а в теплообменнике 14 - потоком сырого водорода и подается на орошение промывной колонны 13.

При уменьшении подачи коксового газа в регенераторы в них дополнительно подают часть водорода от компрессора 20. При необходимости можно использовать часть азота, сжимаемого компрессором 16. Значения основных материальных потоков и их составы приведены в табл. 15.

Установка (рис. 30) обеспечивает работу агрегата синтеза аммиака производительностью 15 т/ч аммиака.

С целью использования кислорода, выделяемого из воздуха при извлечении азота, необходимого для получения синтез-газа, в схему включена установка 3 для конверсии части основного потока коксового газа, который подвергается конверсии в реакторе установки 3 в присутствии кислорода и водяного пара. Получаемая в результате конверсии смесь (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и углеводороды) поступает в регенераторы вместе с основным потоком коксового газа, где CO<sub>2</sub>, как и CH<sub>4</sub>, конденсируется, а затем возгоняется в богатый газ. Изменяя соотношения между конвертированным и коксовым газами, подводимыми к регенераторам, можно регулировать теплотворную способность богатого газа.

Одна из крупнейших установок с регенераторами для разделения коксового газа рассмотрена в работе [87]. Эта установка, разработанная фирмой «Линде» (ФРГ), является комплексной установкой для разделения коксового газа и воздуха. Она перерабатывает около 300 000 м<sup>3</sup>/ч коксового газа, обеспечивая получение азотоводородной смеси в количестве 115 000 м<sup>3</sup>/ч, которого достаточно для получения 1100-1200 т/сут NH<sub>3</sub>. Объемная производительность воздухоразделительной установки по кислороду составляет 10 000 м<sup>3</sup>/ч чистой 99,5% O<sub>2</sub>.

### 13. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РАСЧЕТА УСТАНОВОК РАЗДЕЛЕНИЯ КОНВЕРТИРОВАННОГО И КОКСОВОГО ГАЗОВ

Особенности технологических схем установок для разделения конвертированного и коксового газов во многом зависят от состава разделяемой смеси и способа компенсации холодопотерь, имеющих место в криогенном блоке. Первая стадия разделения этих смесей осуществляется при охлаждении газовой смеси, в процессе которого происходит последовательная конденсация компонентов с выделением отдельных фракций. Этот процесс в большей степени присущ коксовому газу, в составе которого содержится значительное число компонентов, имеющих различные температуры конденсации. Фракционированная конденсация может осуществляться способом прямоточной и противоточной конденсации (см. п. 6). С целью выделения из коксового газа основного количества углеводородов (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и др.), на долю которых приходится около 1/3 объема, обычно при охлаждении до  $T = (90 \div 92)$  К осуществляется прямоточная конденсация, позволяющая сконденсировать почти все количество компонентов, имеющих температуры конденсации выше температур конденсации CO и N<sub>2</sub>. В связи с тем что в конвертированном газе из высококипящих примесей содержится только незначительное количество CH<sub>4</sub>, при охлаждении до 90-92 К образование конденсата или не происходит, или он выпадает в очень незначительном количестве. На последнем этапе охлаждения этих газовых примесей обычно используют противоточную конденсацию, которая позволяет

получить остаточный газ с наивысшим содержанием низкокипящего компонента. Методика расчета этих процессов разделения приведена в п. 6 и основывается на использовании констант фазового равновесия.

Основная сложность расчетов на этой стадии заключается в получении наиболее достоверных значений констант фазового равновесия, от точного определения которых в значительной степени зависит правильность расчета количеств и составов получаемых жидких фракций и остаточного газа. Имеется значительное число работ по фазовому равновесию бинарных систем  $N_2 - CO$ ,  $N_2 - CH_4$  и тройных  $N_2 - CO - N_2$  и  $N_2 - CH_4 - N_2$  [35, 77], однако в действительности приходится иметь дело с системой, включающей четыре и более компонентов. Уже для тройной (двухфазной) системы, состоящей из трех взаиморастворимых компонентов, при заданных значениях  $p$  и  $T$  может иметь место неограниченное количество равновесных составов пара и жидкости, так как она имеет три степени свободы. Для газовых смесей, содержащих четыре и более компонентов, получить экспериментальные данные по фазовому равновесию для всего многообразия возможных исходных составов практически не представляется возможным. Поэтому определение констант фазового равновесия для компонентов разделяемой смеси при расчете процессов прямоточной и противоточной конденсаций обычно производят по методике, изложенной в гл. II. Если составы смесей близки к составам, для которых экспериментально исследовалось фазовое равновесие, то можно для расчета воспользоваться данными, приведенными в табл. 16 и 17.

В работе [88] было исследовано фазовое равновесие конвертированного газа в интервале температур 77,5–100 К и давлений 1,57–3,04 МПа (табл. 16). Исследованная смесь была получена конверсией метана

Таблица 16  
Равновесие жидкость—пар для смеси  $N_2 - CH_4 - CO - H_2$

T, K	p, МПа	Объемная доля, %							
		Паровая фаза				Жидкая фаза			
		$N_2$	$CH_4$	CO	$H_2$	$N_2$	$CH_4$	CO	$H_2$
77,5	1,81	0,168	0,048	4,63	95,16	1,54	18,20	77,12	3,14
	2,30	0,141	0,048	3,78	96,03	1,59	17,17	77,56	3,68
	3,04	0,133	0,059	3,45	96,36	1,59	17,24	73,68	7,49
83	1,57	0,253	0,165	8,50	91,08	1,35	21,49	75,68	1,48
	2,30	0,209	0,132	6,87	91,79	1,43	19,69	76,19	2,69
	3,04	0,194	0,116	6,06	93,63	1,47	18,98	76,59	2,96
90	1,57	0,360	0,496	14,13	85,02	1,03	30,86	66,38	1,71
	2,30	0,319	0,371	11,59	87,72	1,22	24,64	71,34	2,80
	3,04	0,289	0,318	10,39	89,01	1,30	22,65	72,82	3,23
100	1,57	0,430	2,24	19,78	77,55	0,599	55,55	42,62	1,23
	2,30	0,411	1,55	18,82	79,42	0,820	43,72	53,49	1,97
	3,04	0,390	1,21	17,27	81,19	0,928	37,38	58,55	3,14

Таблица 17  
Фазовое равновесие конденсатного газа

T, K	p, МПа	Молярная доля, %													
		Жидкая фаза							Паровая фаза						
		$O_2$	CO	$H_2$	$N_2$	$C_2H_4$	$CH_4$	Прочие углеводороды	$O_2$	CO	$H_2$	$N_2$	$C_2H_4$	$CH_4$	Прочие углеводороды
169	5,98	0,6	7,2	4,0	6,5	14,0	34,7	33,0	0,6	12,6	52,6	11,6	0,8	20,0	1,8
	6,96	0,6	7,8	6,8	7,1	12,0	37,0	28,7	0,6	12,6	52,9	11,6	0,8	19,8	1,7
	8,92	0,6	8,0	12,5	10,5	9,4	31,0	28,0	0,6	12,6	53,0	11,7	0,7	19,8	1,7
112,4	1,08	0,7	8,6	0,5	8,1	5,4	61,8	14,9	—	13,2	64,8	12,2	—	9,8	—
	1,47	0,7	10,9	0,9	9,7	4,6	60,5	12,7	—	12,8	68,6	11,4	—	7,2	—
	2,45	0,7	13,8	2,0	11,7	3,7	57,5	10,6	—	11,4	73,0	10,6	—	5,0	—
90	3,92	0,6	16,2	3,0	13,4	3,3	54,0	9,6	—	10,0	76,4	10,0	—	3,6	—
	5,98	0,6	17,5	5,7	15,1	3,0	49,3	8,8	—	8,8	78,7	8,9	—	3,6	—
	8,92	0,7	18,1	8,6	16,0	2,8	45,5	8,4	—	8,0	80,0	8,4	—	3,6	—
77,5	1,08	0,6	20,6	1,2	13,3	3,1	53,0	8,2	—	7,7	83,1	8,2	—	1,0	—
	1,47	0,7	22,6	1,5	15,1	2,8	49,5	7,8	—	6,0	86,3	7,0	—	0,7	—
	2,45	0,6	23,5	2,4	16,2	2,5	47,6	7,2	—	4,6	89,1	6,3	—	—	—
77,5	3,92	0,7	23,9	3,6	17,0	2,4	45,4	7,0	—	3,4	91,2	5,4	—	—	—
	5,98	0,6	22,6	5,0	18,2	2,6	43,8	7,2	—	3,2	91,7	5,1	—	—	—
	8,92	0,6	22,0	7,4	17,0	2,5	43,5	7,0	—	3,2	91,4	5,4	—	—	—
77,5	1,08	0,6	28,0	1,4	19,0	1,4	45,7	3,9	—	2,6	93,0	4,4	—	—	—
	1,47	0,6	28,0	1,7	20,2	1,5	44,0	4,0	—	2,1	94,4	3,5	—	—	—
	2,45	0,6	27,0	2,4	20,2	1,8	43,0	5,0	—	1,5	95,4	3,1	—	—	—
77,5	3,92	0,7	25,7	3,4	20,4	2,5	41,5	5,8	—	1,3	95,6	3,1	—	—	—
	5,98	0,6	24,6	4,7	19,9	2,5	41,7	6,0	—	1,3	95,7	3,0	—	—	—

с водяным паром в трубчатой печи и характеризовалась повышенным содержанием окиси углерода. Исходный состав смеси, молярная доля, %:  $H_2 - 75,5$ ;  $CO - 20$ ;  $CH_4 - 4$ ;  $N_2 - 0,5$ .

Данные по фазовому равновесию коксового газа для смеси исходного состава, объемная доля, %:  $N_2 - 11,5$ ;  $H_2 - 50,6$ ;  $O_2 - 0,6$ ;  $C_2H_4 - 1,2$ ;  $CH_4 - 20,5$ ;  $CO - 12,2$ ; прочие углеводороды - 3,4 - приведены в табл. 17.

Данные табл. 16 и 17 показывают, что проведение процесса конденсации при повышенных давлениях менее благоприятно, так как в этих случаях понижается степень извлечения из разделяемых смесей водорода за счет увеличения его растворимости в жидкой фазе.

Вторая стадия разделения коксового или конвертированного газа, на которой осуществляется получение азотоводородной смеси, производится путем отмывки окиси углерода и незначительного количества других примесей с помощью жидкого азота в промывной колонне. В этом случае одним из вопросов, подлежащих разрешению, является определение необходимого количества жидкого азота, посылаемого на промывку в колонну. Как уменьшение этого количества ниже определенного значения, так и его увеличение приводят к нежелательным последствиям. В первом случае это может привести к повышенному содержанию окиси углерода в получаемой азотоводородной смеси, а во втором - может отразиться на увеличении удельных энергозатрат. Поэтому особое значение как для правильной оценки выполненных расчетов, так и для принятия окончательного значения потоков, входящих в промывную колонну и выходящих из нее, приобретают данные, получаемые в ходе экспериментальных и промышленных исследований процесса отмывки.

Количество жидкого азота, необходимого для очистки  $100 \text{ м}^3$  конвертированного газа, можно определить по экспериментальным данным, приведенным в работе [74]. В этой работе была установлена зависимость между расходом жидкого азота, подаваемого в промывную колонну, и основными параметрами процесса: давлением в промывной колонне; содержанием окиси углерода в газе, входящем в колонну; температурой входящего газа и жидкого азота на входе в колонну. Эксперименты были проведены для интервала давлений  $0,6 - 2,6 \text{ МПа}$ . Одновременно была проверена полнота отмывки из газа, подаваемого в колонну, кислорода. Процесс отмывки исследовался для смесей двух составов, содержание компонентов в которых приведено в табл. 18.

На рис. 31 и 32 показана зависимость расхода жидкого азота от давления и содержания окиси углерода при постоянной температуре промываемого газа и жидкого азота, входящих в колонну. Исследования проводились при температуре, равной  $83 \text{ К}$ .

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 31 и 32, показывает, что увеличение содержания окиси углерода в смеси, поступающей на промывку, незначительно влияет на увеличение количества жидкого азота, подаваемого в промывную колонну. Последнее объясняется тем, что с повышением парциального давления окиси углерода при увеличении ее концентрации в газе, направляемом в колонну, почти пропорциональ-

Таблица 18

Содержание компонентов в исследованных смесях, объемная доля, %

Составы	Компонент				
	$H_2$	$N_2$	$CO$	$CH_4$	$O_2$
I	70-73	20-23	4,5-7,5	0,2-0,4	0,1-0,3
II	88-91	4-6	4-6	0,1-0,3	0,1-0,2

но, в соответствии с законом Генри, растет и растворимость окиси углерода в жидком азоте. С увеличением давления уменьшается расход жидкого азота, требуемый для промывки. Однако увеличение давления приводит к росту потерь водорода, растворимость которого с повышением давления в окисьюглеродной фракции возрастает.

На рис. 33 показана зависимость расхода жидкого азота, необходимого для промывки, от концентрации окиси углерода в газе при  $p = 2,6 \text{ МПа}$  и различных температурах газа и жидкого азота на входе в колонну. Повышение температуры газа при неизменной температуре жидкого азота, так же как и увеличение температуры жидкого азота при неизменной температуре газа, приводит к увеличению расхода жидкого азота, подаваемого на промывку. Увеличение температуры жидкого азота, подаваемого на промывку, от  $83$  до  $90 \text{ К}$  приводит к повышению его расхода примерно в 1,5 раза.

В числе других факторов, оказывающих влияние на расход жидкого азота, немаловажное значение имеет наличие в промываемой смеси азота и метана. Чем меньше в ней содержание этих примесей, тем меньше будет расход азота, подаваемого на промывку, так как в процессе абсорбции окиси углерода происходит насыщение азотоводородной смеси

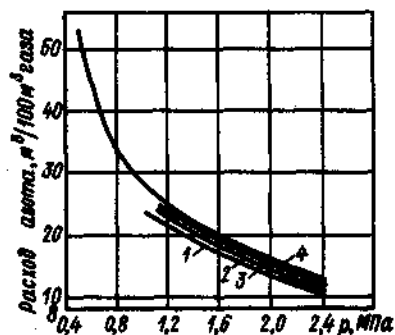


Рис. 31. Зависимость расхода жидкого азота, подаваемого на промывку, от давления при различной молярной доле окиси углерода в конвертированном газе:  
1 - 2%  $CO$ ; 2 - 3%  $CO$ ; 3 - 4%  $CO$ ;  
4 - 6%  $CO$

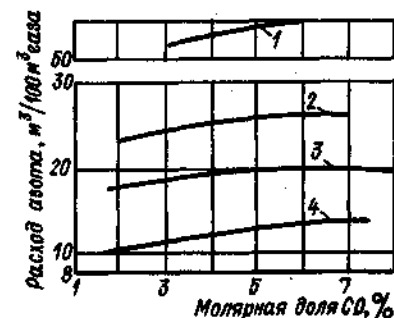


Рис. 32. Зависимость расхода жидкого азота, идущего на промывку газовой смеси, от содержания в ней окиси углерода при давлениях:  
1 - 0,49 МПа; 2 - 1,08 МПа; 3 - 1,57 МПа; 4 - 2,44 МПа



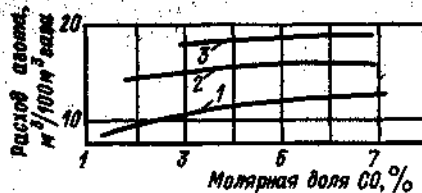


Рис. 33. Влияние изменения температуры газа и азота на расход жидкого азота для промывки:

1 -  $T_g = 83$  К и  $T_{N_2} = 85$  К; 2 -  $T_g = 95$  К и  $T_{N_2} = 83$  К; 3 -  $T_g = 85$  К и  $T_{N_2} = 90$  К

цию смеси азот - окись углерода в потоке инертного газа - водорода.

Определение количества промывного азота из условия, что в колонне имеет место процесс физической абсорбции, может быть произведено с помощью уравнений (66) и (67).

Ориентировочно состав азотоводородной смеси, получаемой после промывки, можно определить по данным фазового равновесия, приведенным в табл. 19, при давлении  $p$  и температуре  $T$  процесса абсорбции.

Содержание азота в азотоводородной смеси, выходящей из промывной колонны, больше, чем было в исходном газе, поступающем на промывку. Это объясняется тем, что часть азота, подаваемого на промывку, испаряется и насыщает азотоводородную смесь. Однако в зависимости от количества теплоты, подводимой к испаряющемуся жидкому азоту, насыщение азотоводородной смеси азотом на выходе из колонны может быть меньшим, чем содержание азота в равновесной смеси  $N_2 - H_2$ .

В промывной колонне должна произойти практически полная конденсация  $Ag$ ,  $CO$  и  $CH_4$ , находящихся в исходном газе, которые затем выводятся вместе с неспарившимся азотом и растворившимся водородом в виде окисьюглеродной фракции. Конденсация этих компонентов смеси происходит за счет испарения части жидкого азота, подаваемого на промывку. Таким образом, из теплового баланса промывной колонны может быть найдено то количество азота, которое испарилось за счет тепла, отводимого при конденсации примесей, содержащихся в исходном газе, и внешних теплопритоков через изоляцию криогенного блока. При этом процесс в промывной колонне считаем изотермическим и не учитываем теплоту растворения  $H_2$ . В общем виде уравнение энергетического баланса колонны при  $n$  компонентах исходной смеси, полностью перешедших в конденсат, имеет следующий вид:

$$V_{N_2} r_{N_2} = \sum V_i r_i + V_3 q_3^k,$$

где  $V_{N_2}$  - количество испарившегося жидкого азота, кмоль;  $r_{N_2}$  - теплота фазового превращения азота, кДж/кмоль;  $V_i$  - количество  $i$ -го компонента, содержащегося в исходном газе и перешедшего в конденсат, кмоль;  $r_i$  - теплота фазового превращения (конденсации)  $i$ -го

азотом; при этом часть жидкого азота испаряется, что способствует понижению температуры абсорбции.

Теоретический расход жидкого азота, необходимого для промывки подаваемого в колонну газа, может быть определен расчетным путем. При расчете этого количества азота либо исходят из того, что процесс отмывки основан на физической абсорбции, либо его рассматривают как ректифика-

компонента, определяемая по температуре процесса абсорбции  $T$ , кДж/кмоль;  $V$  - количество разделяемой смеси, кмоль;  $q_3^k$  - значение удельных теплопритоков через изоляцию промывной колонны, кДж/кмоль.

Если принять, что все количество азота  $V_{N_2}$ , содержащегося в газовой смеси, подаваемой в промывную колонну, перейдет в азотоводородную смесь, то количество азота в ней будет равно

$$V_{N_2} = V'_{N_2} + V''_{N_2},$$

В связи с тем что неизвестен состав окисьюглеродной фракции и соответственно неизвестно количество водорода, растворившегося в этой фракции, то на первоначальной стадии расчета условно принимают, что весь водород из разделяемой смеси переходит в азотоводородную смесь. Тогда количество азотоводородной смеси, выходящей из колонны, будет равно

$$V_{H_2 - N_2} = V_{N_2} + V_{H_2},$$

где  $V_{H_2}$  - количество водорода, находящегося в исходной смеси, подаваемой в промывную колонну, кмоль.

Так как остаточное содержание окиси углерода в азотоводородной смеси, выходящей из колонны, обычно бывает задано, то по уравнению (64) может быть определена степень извлечения  $CO$ :

$$C_{CO} = \frac{v_{n+1} - v_1}{v_{n+1}},$$

где  $v_{n+1}$  - количество  $CO$  в газе на входе в колонну, кмоль;  $v_1$  - количество  $CO$  в газе, выходящем из колонны, кмоль,  $v_1 = \frac{1}{C_{CO}} V_{H_2 - N_2}$ ;  $C_{CO}$  - содержание  $CO$  в азотоводородной смеси, молярная доля, %.

Таблица 19

Состав жидкой (x) и газовой (y) смеси  $N_2 - H_2$ , выходящей в равновесии, при различных давлениях в зависимости от температуры [79]

p, МПа	65 К		70 К		80 К		90 К		100 К		110 К	
	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
1,015	1,8	-	1,8	-	-	-	1,5	-	0,6	-	-	-
1,215	2,2	-	2,4	-	-	-	2,2	-	1,1	-	-	-
2,030	3,6	98,1	4,0	95,8	-	-	4,1	71,0	3,6	52	2,2	22,7
3,045	5,1	98,1	6,0	96,8	-	-	6,6	77,0	6,6	59,6	6,0	35,2

Исходя из полученного значения  $C_{CO}$  по уравнению (66) может быть рассчитано значение фактора абсорбции  $A$  при принятом числе теоретических тарелок  $n$ . Значение  $n$  может быть выбрано исходя из опытных данных. Так, в работе [8] при флегмовом отношении 0,13–0,14 количество теоретических тарелок, необходимых для достижения содержания окиси углерода в смеси  $H_2 - N_2$ , равного  $(5 \pm 10) 10^{-4}\%$ , составляло 13–14 при среднем к.п.д. ситчатой тарелки 0,36–0,39.

Уравнение  $C_{CO} = (A^{n+1} - A)/(A^{n+1} - 1)$  относительно  $A$  решается методом подбора.

Известно, что

$$A = \frac{L}{V_{H_2 - N_2} K_{CO}}$$

где  $L$  — количество промывного жидкого азота, кмоль;  $K_{CO}$  — константа фазового равновесия окиси углерода, определяемая по  $p$  и  $T$  процесса абсорбции. Тогда

$$L = V_{H_2 - N_2} A K_{CO} \quad (94)$$

Так как одновременно с  $CO$  поглотится некоторое количество водорода, то степень поглощения  $H_2$  может быть определена следующим образом:

$$C_{H_2} = \frac{L}{V_{H_2 - N_2} K_{H_2}}$$

где  $K_{H_2}$  — константа фазового равновесия водорода при  $p$  и  $T$  процесса абсорбции.

Количество водорода, растворившегося в окисьюглеродной фракции, равно

$$V_{H_2} = V_{H_2} C_{H_2}$$

Тогда количество водорода, уходящего с азотоводородной фракцией, составит

$$V_{H_2}^* = V_{H_2} - V_{H_2}$$

В связи с тем, что в окисьюглеродной фракции растворяется некоторое количество водорода, значение  $V_{H_2}^*$  меньше  $V_{H_2}$ , принятого в начале расчета. Поэтому при необходимости может быть произведена корректировка расчета с учетом полученного значения  $V_{H_2}^*$ .

Количество окисьюглеродной фракции  $V_{фр}$  определяется из материального баланса колонны:

$$V_{см} + L = V_{H_2 - N_2} + V_{фр}$$

где  $V_{см}$  — количество исходной смеси, подаваемой в колонну, кмоль.

Затем определяется состав окисьюглеродной фракции, в которой количество водорода равно  $V_{H_2}^*$ , а количество азота, содержащегося во фракции, определяют исходя из материального баланса этого компонента в потоках, входящих в колонну и выходящих из нее; количество остальных компонентов  $CH_4$ ,  $Ar$  и  $CO$  такое же, как и в исходной смеси, вводимой в колонну.

Количество азотоводородной смеси стехиометрического состава ( $75\% H_2 + 25\% N_2$ ) при наличии в азотоводородной смеси  $V_{H_2}^*$  водорода будет равно

$$V_{H_2 - N_2} = \frac{V_{H_2}^*}{0,75}$$

Однако количество азота, которое подается в криогенный блок и направляется в промывную колонну, может превышать значение, рассчитанное по уравнению (94). Если в установке разделения конвертированного или коксового газа используется азотный криогенный цикл, предназначенный для покрытия холодопотерь, то окончательное количество промывного азота определяется из общего энергетического баланса установки.

В качестве примера ниже приведено уравнение для энергетического баланса криогенного блока агрегата очистки конвертированного газа, показанного на рис. 26. Это уравнение составлено из условия, что внутриблочная дозировка смеси  $H_2 - N_2$  не производится и то дополнительное количество азота  $A_{доп}$ , которое необходимо послать в криогенный блок для компенсации холодопотерь, вместе с количеством азота, рассчитанным по уравнению (94), подается в промывную колонну:

$$(L + A_{доп}) \Delta H_{Tа} + (V_{фр} + A_{доп}) \Delta H_{Tфр} = \\ = V_{H_2 - N_2} c_{pH_2 - N_2} \Delta T + (V_{фр} + A_{доп}) c_{pфр} \Delta T + V q_3 \quad (95)$$

где  $\Delta H_{Tа}$  — изотермический эффект дросселирования азота при температуре на входе в криогенный блок, кДж/кмоль;  $\Delta H_{Tфр}$  — изотермический эффект дросселирования окисьюглеродной фракции при температуре на входе разделяемой смеси в криогенный блок, кДж/кмоль;  $\Delta T$  — разность температур на теплом конце теплообменников 10, 11 и 5, К;  $V$  — количество конвертированного газа на входе в криогенный блок, кмоль;  $q_3$  — удельные теплопритоки через изоляцию криогенного блока, кДж/кмоль.

Точность решения уравнения (95) во многом зависит от правильности определения изотермических эффектов дросселирования. Однако если при определении  $\Delta H_{Tа}$  это не вызывает затруднений (определить  $\Delta H_{Tа}$  достаточно точно можно по термодинамическим диаграммам для азота или таблицам [12, 82]), то для окисьюглеродной фракции расчет значения  $\Delta H_{Tфр}$  значительно сложнее.

Наиболее надежный расчет можно было бы произвести при наличии опытных данных по изотермическому эффекту дросселирования. Но такие данные имеются в довольно ограниченном количестве [26, 137], и, вполне естественно, не могут быть получены в достаточном объеме для всего многообразия смесей, используемых в криогенной технике, и широкого диапазона изменения их параметров. Поэтому при отсутствии опытных данных в первом приближении для смеси, содержащей  $n$  ком-

понентов, пользуются правилом аддитивности, определяя  $\Delta H_{T_{см}}$  по уравнению

$$\Delta H_{T_{см}} = \sum \Delta H_{T_{iу}} \quad (96)$$

где  $\Delta H_{T_i}$  — изотермический эффект дросселирования  $i$ -го компонента смеси, кДж/кмоль;  $y_i$  — содержание  $i$ -го компонента в смеси.

В этом случае  $\Delta H_{T_i}$  для каждого из компонентов определяют при температуре смеси между общими начальным и конечным давлениями смеси либо между парциальными начальным и конечным давлениями компонента.

Сопоставление изотермического эффекта дросселирования [26], вычисленного по уравнению (96), с экспериментальными значениями для газовых смесей, содержащих  $H_2$ ,  $N_2$  и  $CH_4$ , показало, что полученные значения  $\Delta H_{T_{см}}$  могут значительно отличаться от экспериментальных. Особенно сильное расхождение между расчетными и экспериментальными значениями  $\Delta H_{T_{см}}$  наблюдалось в том случае, когда  $\Delta H_{T_i}$  для каждого компонента определялось исходя из парциальных давлений.

Добиться большей точности определения  $\Delta H_{T_{см}}$  можно путем использования закона соответственных состояний. В этом случае с помощью рис. 5 и 6 и в соответствии с методикой, изложенной в гл. I, определяют изотермический эффект дросселирования по приведенной температуре смеси  $T_{см}$  и приведенным давлениям  $P_{см1}$  и  $P_{см2}$ .

Как уже отмечалось выше, процесс отмывки может рассчитываться как процесс ректификации бинарной смеси  $CO - N_2$  в потоке инертного газа — водорода. Данный метод расчета изложен в работе [15]. Не останавливаясь подробно на рассмотрении этого метода расчета, отметим, что количество азотоводородной смеси, окисьюглеродной фракции и ее состав определяются путем совместного решения шести уравнений: уравнения материального баланса колонны; уравнений материальных балансов колонны для каждого из компонентов (по числу компонентов в исходной смеси) и уравнения энергетического баланса колонны. Для решения этих уравнений дополнительно составляют уравнение, полученное из предположения, что процесс отмывки окиси углерода жидким азотом является процессом ректификации бинарной смеси  $CO - N_2$  в потоке инертного газа — водорода, с помощью которого необходимое для отмывки количество азота определяют следующим образом:

$$L = m v_{\min} V_{см}^K N_2, \quad (97)$$

где  $m$  — коэффициент избытка флегмы, обычно  $m = 1,2 + 3,0$ ;  $v_{\min}$  — минимальное флегмовое число;  $V_{см}$  — количество исходной смеси, входящей в колонну, кмоль;  $N_2^K$  — содержание азота в исходной смеси, молярная доля, %.

Значение  $v_{\min}$  рассчитывается по уравнению

$$v_{\min} = \frac{x_A^L - y_A^V}{y_A^V - x_{A_{равн}}^V}, \quad (98)$$

где  $x_A^L$  — содержание низкокипящего компонента (азота) в орошаемой жидкости, молярная доля, %;  $y_A^V$  — содержание низкокипящего компонента (азота) в газе, входящем в колонну, молярная доля, %;  $x_{A_{равн}}^V$  — содержание низкокипящего компонента (азота) в жидкости, равновесной с газом, входящим в колонну, молярная доля, %.

Необходимо иметь в виду, что уравнения (97) и (98) в этом случае рассматриваются для бинарной смеси  $CO + N_2$ , в которой  $u_{CO} + u_{N_2} = 100\%$ .

## Глава IV

### КРИОГЕННАЯ ОЧИСТКА И РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

В связи с прогнозируемым истощением запасов нефти и природного газа к концу нашего столетия во всех промышленно развитых странах проводятся работы по изысканию заменителей углеводородных топлив. Предполагается, что к началу XXI в. атомная энергия станет основным источником производства электроэнергии. Однако электроэнергия обладает тем недостатком, что ее нельзя хранить и при передаче на дальние расстояния часть электроэнергии теряется. Среди других источников энергии, использование которых возможно в ближайшем будущем, наиболее перспективным является водород. Преимущества использования водорода в качестве топлива кратко сводятся к следующему:

более рационально может быть использовано углеводородное сырье, которое ранее применялось как топливо;

предотвращается возможность загрязнения окружающей среды;

водород может использоваться как моторное топливо всеми видами транспорта;

при массовом производстве стоимость водорода будет ниже стоимости бензина;

водород может храниться в резервуарах и естественных подземных хранилищах, а также транспортироваться на значительные расстояния в транспортных емкостях в жидком виде и по трубопроводам — в газообразном.

Водород в больших количествах применяется в химической, нефтехимической и металлургической промышленности. Значительное количество водорода в жидком виде используется в качестве ракетного топлива. Путем низкотемпературной ректификации жидкого водорода осуществляется извлечение тяжелого изотопа водорода — дейтерия. Жидкий водород применяют в качестве рабочей жидкости в пузырьковых камерах при исследовании ядерных частиц, в криогенных насосах и в некоторых других случаях. Из всех областей применения водорода наиболее значительным является использование его в производстве аммиака.

В настоящее время основное количество водорода получают паровой конверсией метана или природного газа и методом частичного окисления углеводородных газов. Существенным источником водорода являются отходящие газы нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств, в которых содержание водорода может составлять от 30 до 90%. Выделение водорода из этих газов и его очистка часто производится с помощью криогенной техники. В СССР и за рубежом создано и эксплуатируется значительное число газоразделительных установок, в которых производится криогенное выделение и очистка водорода. Объемный расход отдельных агрегатов достигает 35000 м<sup>3</sup>/ч исходного газа. Целесообразность применения метода низкотемпературного разделения водородосодержащих газов с целью извлечения из них водорода и других ценных продуктов определяется его высокой экономической эффективностью и надежностью.

#### 14. СТРУКТУРА ПОТРЕБЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ ДЛЯ УСТАНОВОК НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Структура потребления водорода в промышленности развитых капиталистических стран может быть рассмотрена на примере США, производящих наибольшее количество водорода, применение которого в основных областях промышленности показано в табл. 20.

Данные табл. 20, относящиеся к 1983 и 2000 гг., носят ориентировочный характер, и можно ожидать, что имеющая место тенденция увеличения потребления водорода в традиционных областях и рост его применения в новых, а также разработка и появление новых методов

Таблица 20  
Структура потребления водорода в промышленности США

Продукты и процессы	Объем производства H <sub>2</sub> по годам									
	1960 г.		1965 г.		1973 г.		1983 г. (прогноз)		2000 г. (прогноз)	
	млрд. м <sup>3</sup>	%	млрд. м <sup>3</sup>	%	млрд. м <sup>3</sup>	%	млрд. м <sup>3</sup>	%	млрд. м <sup>3</sup>	%
Аммиак	11,0	63	14,9	49	28,3	37	43	34	102	28
Метанол	1,8	10	2,3	8	14,2	19	17	13	56	15
Прочие химикаты	0,2	1	1,4	5	22,6	30	37	29	108	29
Гидрокрекинг	—	—	4,0	12						
Гидроочистка	4,4	26	7,9	26						
Восстановление металлов (металлургия)	—	—	—	—	5,7	7	14	11	40	11
Синтетическое топливо	—	—	—	—	5,7	7	17	13	62	17
Всего:	17,4	100	30,5	100	76,5	100	128	100	368	100

получения дешевого водорода могут существенно превысить приведенные значения на конец XX — начало XXI вв.

Предполагается, что в 1981—2000 гг. значение водорода существенно возрастет, его функции будут качественно изменяться, а область применения существенно расширится [59].

Из данных табл. 20 видно, что при общем значительном увеличении потребления водорода в ближайшие годы доля H<sub>2</sub>, идущая на получение аммиака, несколько снизится при ее росте в металлургии и в производстве синтетического топлива.

Увеличение потребления водорода в металлургии связано с использованием его в процессах прямого восстановления железа из руды, где для получения 1 т железа по этому методу затрачивается примерно около 1000 м<sup>3</sup> водорода.

Преимущества водорода как топлива по сравнению с традиционными видами органических топлив и наличие ограниченных запасов последних будут способствовать использованию водорода в качестве бытового топлива и на транспорте, особенно в авиации и наземных видах транспорта.

В высокотемпературных реакторах, работающих на атомных электростанциях, где в качестве теплоносителя используется гелий, температура в реакторе может быть повышена до 800—1200 °С. Потребителем тепла высокого потенциала может стать процесс термохимического разложения воды на водород и кислород. Это дает возможность при неограниченной сырьевой базе получать значительные количества водорода для последующего использования в различных отраслях промышленности и, кроме того, позволит при необходимости использовать полученные O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> на тепловых электростанциях для выработки электроэнергии в часы максимальных нагрузок.

Потребление водорода в химической и нефтехимической промышленности связано с использованием его в таких важнейших химических процессах, как синтез аммиака и метанола, гидроочистка бензиновых фракций, гидрокрекинг, процессы гидрирования в органическом синтезе и др.

В большинстве процессов химических и нефтехимических производств образуются побочные продукты, которыми являются отдувочные газы. Они представляют собой газовые смеси, состав которых меняется в широких пределах и зависит от вида процесса, источников сырья и параметров процесса. Отличительной чертой этих газовых смесей является то, что все они в своем составе содержат водород. Среднее содержание водорода и других компонентов в некоторых газовых смесях, являющихся побочными продуктами ряда производств химии, нефтехимии и нефтепереработки, приведено в табл. 21. Еще сравнительно недавно многие из этих газовых смесей использовались в качестве заводского топливного газа или выбрасывались на факел. Однако увеличение мощности установок синтеза аммиака и нефтеперерабатывающих установок, а также повышение потребности в водороде вызвали необходимость использования всех возможных источников получения H<sub>2</sub>, в том числе и источников довольно малой мощности. С увеличением

Газ	Компонент												
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	ΣC <sub>5</sub>	ΣC <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	Ar
Газы cracking нефти, каталитического риформинга	85,2	-	-	8,5	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-
То же	40,0	1,5	1,0	55,0	0,1	0,7	1,4	-	-	0,3	-	0,04	-
»	65,0	-	-	19,0	-	-	12,0	3,0	-	1,0	-	-	-
Газы синтеза аммиака	69,0	23,0	-	5,3	-	-	-	-	-	-	-	-	2,7
»	64,0	20,0	-	9,5	-	-	-	-	-	-	-	~0,005	6,5
» гидротензации	75,5	-	-	19,4	-	-	3,9	0,7	-	-	-	-	-
»	54,2	-	-	34,2	-	-	9,8	0,3	-	-	-	-	-
Остаточные газы производства азотсодержащих из природного газа	59-61	1,7-4	28-30	4-5	-	0,3-0,8	-	-	-	-	-	-	-

мощностей каталитического риформинга увеличилось количество отбросных газов, содержащих более 50% водорода. Технико-экономический анализ, проведенный в СССР и за рубежом [18, 45], показывает, что экономически целесообразно использовать эти газы в качестве топлива, тем более что их теплота сгорания относительно невелика.

Отдувочные газы нефтеперерабатывающих установок кроме водорода содержат легкие углеводороды от метана до пентана, а отдувочные газы синтеза аммиака — азот, метан, аргон. В этой связи при разделении водородосодержащих смесей целесообразно производить комплексное разделение газовых смесей, извлекая из них не только водород, но и другие компоненты, которые являются ценными продуктами или сырьем для целого ряда производств. Экономичность производства водорода и других компонентов, находящихся в водородосодержащих газах, зависит от содержания в них водорода и извлекаемых компонентов, давления исходной смеси, требуемой чистоты продуктов разделения и производственной мощности основного технологического процесса.

В СССР и за рубежом проводятся исследования и ведутся разработки технологических схем установок для выделения водорода из отдувочных газов нефтехимии и нефтепереработки. Одним из наиболее перспективных методов разделения этих газовых смесей является метод низкотемпературного разделения водородосодержащих газов. Установки низкотемпературного разделения отличаются простотой и надежностью в эксплуатации, они нетребовательны к составу перерабатываемого сырья. Сравнение этих установок по капиталовложениям (в соответствии с индексом цен 1966 г.) [18], приведенное на рис. 34, показывает, что капиталовложения для криогенных установок разделения водородосодержащих газов ниже, чем для установок, получающих водород наиболее распространенными в промышленности методами парокислородной и паровой конверсии.

### 15. КРИОГЕННЫЕ МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

Низкотемпературное выделение водорода из водородосодержащих газов осуществляется путем их последовательного охлаждения до криогенных температур, при котором конденсируются компоненты с более высокими температурами кипения, чем температура кипения водорода. Почти все водородосодержащие газы, за исключением отдувочных газов синтеза аммиака, являются смесью водорода с предельными и не-

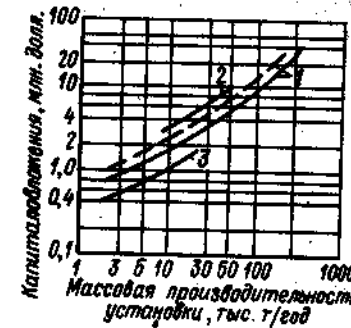


Рис. 34. Стоимость установок по производству водорода, получаемого различными методами:

1 — паровой конверсией (--- — — — — тяжелое сырье; — — — — природный газ); 2 — парокислородной конверсией; 3 — извлечением из водородосодержащих газов

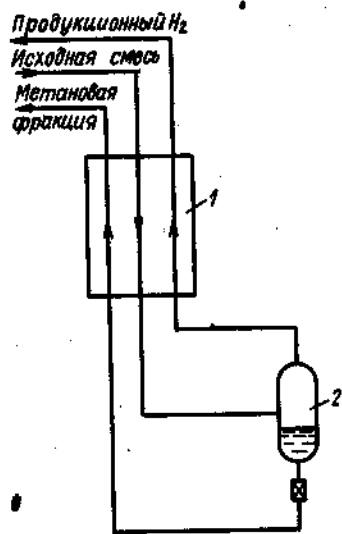


Рис. 35. Принципиальная схема криогенного процесса разделения водородосодержащих газов с использованием эффекта дросселирования углеводородных фракций

пределными углеводородами. В большинстве из этих смесей основные компоненты — водород и метан. Содержание углеводородов  $C_2$  и  $C_3$  в некоторых смесях может быть значительным, но более высокие углеводороды от  $C_4$  и выше обычно присутствуют в небольших количествах. При охлаждении водородосодержащих газов до низких температур основное количество углеводородов, за исключением метана, выпадает в виде конденсата. Таким образом, в зависимости от исходного состава водородосодержащих газов на стадии разделения, осуществляемой при криогенных температурах, разделяемая смесь по существу является бинарной смесью, состоящей в основном из следующих пар компонентов: водород — метан, водород — азот, водород — окись углерода. Ниже будут рассмотрены особенности построения схем газоразделительных установок для разделения водородосодержащих газов, которые в качестве основных компонентов содержат водород и метан.

Криогенные установки для извлечения водорода можно разделить на две группы: I группа использует только процесс фракционированной конденсации, что обеспечивает получение водорода с молярной долей 95–97%; II группа наряду с процессом фракционированной конденсации дополнительно использует процессы низкотемпературной абсорбции или адсорбции, что позволяет получать водород с молярной долей 97% и выше.

Выбор криогенного цикла для установки разделения водородосодержащих газов зависит от целого ряда параметров как исходного сырья, так и продуктов разделения газовой смеси. Из этих параметров важнейшими являются состав разделяемой смеси, ее температура, давление и расход, а также чистота получаемого водорода и его давление. Кроме того, необходимо учитывать такие факторы, характеризующие установку, работающую по данному циклу, как простота, надежность и гибкость в эксплуатации.

Наиболее простой и надежной является установка, в основу которой положен криогенный цикл с однократным дросселированием, при котором охлаждение исходной газовой смеси осуществляется дросселированием до низкого давления жидкой углеводородной фракции. Принципиальная схема криогенного блока такой установки показана на рис. 35. Исходная смесь под давлением поступает в теплообменник 1 криогенного блока, где охлаждается до определенной температуры. При этом из

смеси конденсируется большая часть углеводородов, которая затем отделяется в сепараторе 2. Жидкая углеводородная фракция далее дросселируется до низкого давления и в виде обратного потока направляется в теплообменник 1, где испаряется и подогревается до температуры, близкой к температуре исходной смеси. В этом же теплообменнике подогревается и поток производственного газа, отводимого из сепаратора, который состоит из водорода с незначительным содержанием углеводородов (в основном метана).

Температура кипящего конденсата в теплообменнике 1 зависит от его состава и давления после дросселя. Эта температура практически и определяет степень очистки разделяемой смеси в криогенном блоке. В связи с тем что другие углеводороды конденсируются при температуре более высокой, чем температура конденсации метана, задача концентрирования метана в криогенном блоке сводится, как это отмечалось выше, к отделению водорода от метана. Таким образом, чистота производственного водорода будет зависеть от условий равновесия между паром и жидкостью в сепараторе 2. Это позволяет использовать с достаточно высокой степенью точности для оценки чистоты получаемого водорода данные по фазовому равновесию системы  $H_2 - CH_4$ . Эти данные для четырех изотерм — 90,3; 103,1; 110,0 и 127,0 К приведены в табл. 22.

Как видно из табл. 22, растворимость водорода в жидком метане при криогенных температурах невелика, что позволяет обеспечить достижение высокой степени извлечения водорода при криогенном разделении смеси  $H_2 - CH_4$ . Данные о фазовом равновесии этой смеси в области более высоких температур — 160–185 К при давлениях 2–8 МПа приводятся в работах [35, 77].

На рис. 36 показано изменение чистоты получаемого водорода в зависимости от изменения температуры и давления [97]. Область рабочих

Таблица 22

Равновесные составы жидкости (x) и пара (y) в системе водород-метан, молярная доля, % [77]

T, K	p, МПа	x	y	T, K	p, МПа	x	y
90,3	4,81	2,4	96,8	110,0	3,14	3,3	92,6
	7,45	3,6	97,5		4,81	4,2	92,7
	10,00	5,0	96,9		6,47	5,8	93,6
	13,63	6,4	—		8,83	7,7	94,2
	16,08	8,1	96,8		10,10	8,7	91,9
	16,77	8,2	96,4		13,53	11,1	91,2
103,1	21,67	9,7	94,4	13,83	11,9	92,0	
	127,0	18,34	15,6	18,34	15,6	91,0	
				3,63	3,8	85,5	
				6,08	6,7	87,4	
				8,34	9,3	89,3	
12,85	14,4	86,9					

температур на рис. 36 ограничена изотермами, соответствующими температуре кипения метана при давлении, близком к атмосферному (0,137 МПа), и температуре плавления метана (90,7 К). Последняя температура является наименьшей температурой, обеспечивающей применение метода конденсации для разделения смеси водород – метан. Температура кипения  $\text{CH}_4$ , равная 115 К, соответствует температуре, достигаемой при дросселировании жидкой метановой фракции до  $p \approx 0,137$  МПа (давление выше атмосферного выбирается из необходимости преодоления гидравлического сопротивления на линии метановой фракции).

Зависимости, показанные на рис. 36 и 37, получены из предположения, что конденсат, отбираемый из сепаратора 2 (см. рис. 35), состоит только из метана. Из рис. 36 видно, что изменение температуры оказывает на концентрацию получаемого водорода более существенное влияние, чем изменение давления. Водород с молярной долей 95% может быть получен при  $p = 2,0$  МПа при охлаждении смеси  $\text{H}_2 - \text{CH}_4$  до 107 К, в то время как при  $p = 6,0$  МПа охлаждение смеси достаточно произвести до 115 К. Увеличение молярной доли получаемого водорода до 99% уже требует охлаждения смеси при  $p = 2,0$  МПа до температуры, близкой к температуре плавления метана.

Если в газовой фазе присутствует некоторое количество этана, то может быть достигнута температура ниже точки плавления метана, что дает возможность получения водорода более высокой чистоты. Как отмечено в работе [97], система  $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6$  образует эвтектику при 72 К и молярной доле  $\text{C}_2\text{H}_6$ , равной 30%.

На рис. 37 показано, как меняется степень извлечения водорода в зависимости от содержания  $\text{H}_2$  в исходной смеси при различных давле-

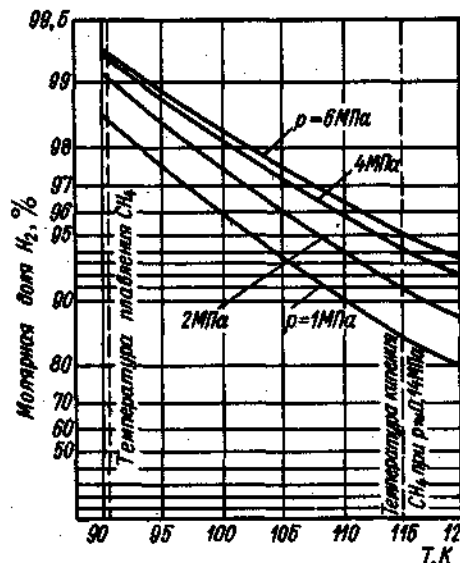


Рис. 36. Зависимость чистоты получаемого водорода от давления и температуры

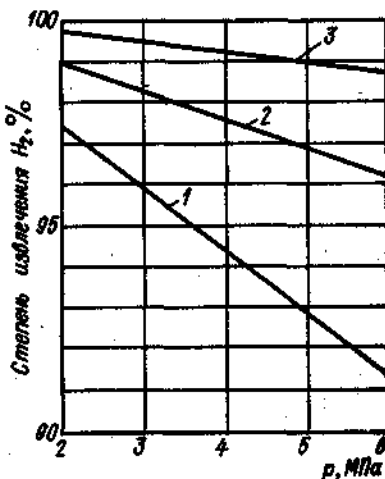


Рис. 37. Зависимость степени извлечения водорода от давления и молярной доли, % в исходной смеси: 1 – 40%; 2 – 60%; 3 – 80%

ниях. Наименьшие значения степени извлечения  $\text{H}_2$  наблюдаются в тех случаях, когда имеет место низкое содержание водорода в исходной смеси. При этих условиях с повышением давления значительное количество водорода растворяется в метане и уходит с конденсатом.

Если температура кипения метановой фракции будет ниже 111,7 К, то она должна кипеть при давлении ниже атмосферного. На практике понижение давления ниже атмосферного на линии метановой фракции, как правило, не производится, а при необходимости понижение температуры достигается за счет незначительного добавления продукционного водорода в поток метановой фракции. В этом случае часть продукционного водорода из сепаратора 2 (см. рис. 35) подается в линию конденсата, направляемого в теплообменник 1. Давление смеси на входе в теплообменник 1 несколько выше атмосферного, но так как парциальное давление метана в смеси ниже атмосферного, то испарение метана происходит при более низкой температуре. В этом случае за счет незначительного уменьшения степени извлечения  $\text{H}_2$  удастся довольно простым способом добиться увеличения чистоты получаемого водорода без применения вакуума.

Использование простого дроссельного цикла обеспечивает устойчивую работу установки разделения водородосодержащих газов при наличии большого расхода перерабатываемого газа, высокого содержания в нем легких углеводородов, а также высокого давления и низкой температуры газа на входе в криогенный блок. Этим условиям обычно отвечает метановодородная фракция, образующаяся при этиленовом производстве, которая может подаваться в криогенный блок при  $p \approx (3,2 + 3,7)$  МПа и температуре 173–178 К. В связи с тем что потери холода на криогенной газоразделительной установке относительно невелики, так как они складываются из потерь холода от недорекуперации и потерь холода через изоляционное ограждение криогенного блока, холодопроизводительность установки, определяемая изотермическим эффектом дросселирования метановой фракции, полученной в процессе разделения водородосодержащего газа, оказывается достаточной для покрытия указанных потерь холода.

В тех случаях, когда параметры смеси на входе в низкотемпературную установку являются недостаточными для обеспечения возможности

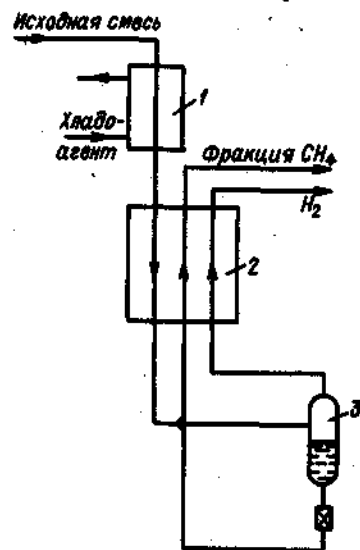


Рис. 38. Принципиальная схема процесса разделения водородосодержащих газов с включением холодильной установки для предварительного охлаждения:

1 – испаритель холодильной машины; 2 – теплообменник; 3 – сепаратор

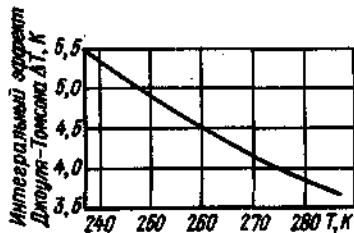


Рис. 39. Зависимость интегрального эффекта дросселирования водородометановой смеси от температуры ( $p_{нач} = 3,6$  МПа)

несколько усложняет газоразделительную установку, и такую схему наиболее целесообразно использовать в том случае, если потребность в предварительном охлаждении невелика. При этом условии дополнительные энергетические затраты на холодильную установку незначительны и ее габариты сравнительно малы. Если давление производящего водорода или отходящей метановой фракции при их дальнейшем использовании должно быть выше давления этих потоков на выходе из низкотемпературной установки, то затраты энергии на холодильную установку могут быть частично компенсированы уменьшением энергозатрат на сжатие вышеуказанных потоков в компрессоре, куда они будут поступать при температуре, близкой к температуре выхода исходной смеси из холодильной установки. Чаше рекуперация холода обратных потоков осуществляется путем включения в схему установки предварительного теплообменника, в котором исходная смесь охлаждается перед поступлением в холодильную установку [18, 97]. Включение этого теплообменника усложняет схему установки, однако позволяет несколько уменьшить нагрузку на холодильную установку и этим снизить энергозатраты.

Как уже отмечалось выше, уровень предварительного охлаждения в значительной степени зависит от состава разделяемой смеси и ее давления. На рис. 40 показана взаимосвязь между этими значениями на примере разделения исходной смеси  $H_2 - CH_4$  с различным содержанием в ней водорода. Эти данные получены на основании теоретического анализа [97], в котором было при-

менения простого дроссельного цикла, для предварительного охлаждения водородосодержащих газов применяют аммиачную или фреоновую холодильную машину (рис. 38).

Применение предварительного охлаждения позволяет увеличить холодопроизводительность простого дроссельного цикла. Это видно из рис. 39, где показана зависимость интегрального эффекта дросселирования для смеси с молярной долей  $H_2$  60% и  $CH_4$  40% [112]. Применение холодильной машины

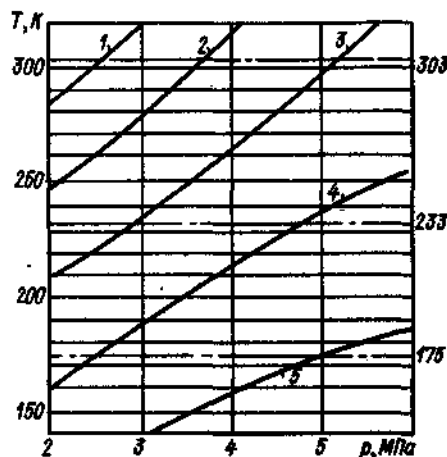


Рис. 40. Изменение уровня необходимого предварительного охлаждения в зависимости от давления и молярной доли водорода в смеси:

1 - 40%; 2 - 50%; 3 - 60%; 4 - 70%; 5 - 80%

нято, что холодопотери через изоляционное ограждение криогенного блока составляют 836 кДж на 1000 м<sup>3</sup> исходного газа, разность температур между исходной смесью и обратными потоками (производственным  $H_2$  и метановой фракцией) на теплом конце теплообменника криогенного блока равна 3 К и охлаждение исходной смеси в криогенном блоке производится до 115 К.

Из рис. 40 видно, что необходимый уровень предварительного охлаждения понижается с увеличением  $H_2$  в исходном газе и уменьшением давления исходной смеси. На рисунке дополнительно отмечены три изотермы 303, 233 и 175 К: первая соответствует температуре окружающей среды; вторая — температуре предварительного охлаждения, достигаемого с помощью аммиачной или пропиленовой холодильной установки, и последняя — температуре, которая может быть достигнута с помощью этиленовой холодильной установки при кипении этилена под давлением, близким к атмосферному.

При содержании в исходном газе водорода более 60% его разделение на установке, работающей по дроссельному циклу, возможно лишь при наличии предварительного охлаждения.

Для охлаждения исходного газа до необходимой температуры наряду с процессом дросселирования может быть использован и процесс адиабатного расширения газа с отдачей внешней работы. При этом включение детандера в технологическую схему установки может быть осуществлено различно. Одним из возможных вариантов является установка детандера на потоке исходного газа. Недостатком такой системы является некоторая потеря давления на линии исходного газа в связи с расширением его в детандере. Однако, как отмечается в работе [112], этот перепад давления обычно невелик. Более существенным является другой недостаток такой схемы, который состоит в том, что для некоторых газовых смесей температура охлаждения, достигаемая при расширении исходной смеси в детандере, ниже температуры начала конденсации расширяемого газа. В связи с этим в детандере неизбежно будет происходить сжижение или даже вымерзание некоторых компонентов исходной смеси. Технические трудности, связанные с разработкой и созданием таких детандеров, преодолимы, и в настоящее время на некоторых криогенных установках успешно эксплуатируются детандеры, в которых процесс расширения заканчивается в области влажного пара [39]. Более существенным в этом случае является то, что если в детандере происходит сжижение отдельных компонентов смеси, то перепад температур при расширении смеси может существенно уменьшаться за счет теплоты фазового превращения при конденсации и теплоты растворения, так как значительное количество холода расходуется на конденсацию, а не на охлаждение газовой смеси. Осуществить в дальнейшем рекуперацию холода образовавшегося конденсата не всегда оказывается возможным, так как иногда не удается обеспечить необходимые условия теплообмена (наличие положительных разностей температур) между потоками по высоте теплообменника.

В этом отношении более удобно использовать для расширения в детандере в качестве рабочего вещества производственный водород, что



устраняет проблему выпадения в детандере конденсата, и если допускается получение водорода при более низком давлении, чем давление исходной смеси, то такой метод обеспечения необходимой холодопроизводительности является предпочтительным.

В ряде случаев оказывается удобным использование независимого охлаждающего контура (циркуляционного криогенного цикла). В таких схемах отпадает необходимость расширения исходной смеси или продукционного водорода. Необходимая холодопроизводительность вводится в установку с помощью внешнего криогенного цикла, в котором в качестве рабочего вещества чаще всего применяется азот. Такая схема является предпочтительной особенно тогда, когда конечная температура охлаждения исходной смеси должна быть в пределах 80–90 К. Азот циркуляционного цикла сжимают при температуре окружающей среды, охлаждают в противоточном теплообменнике до необходимой температуры обратным потоком циркуляционного азота низкого давления, а затем расширяют в детандере. За счет холодопроизводительности циркуляционного цикла исходная смесь охлаждается до требуемой температуры, и газообразный  $N_2$  затем подогревается до температуры, близкой к температуре окружающей среды, в азотном теплообменнике циркуляционного цикла.

Можно отметить, что циклы, в которых получение низких температур осуществляется за счет эффекта дросселирования, целесообразно применять в тех случаях, когда имеют место большие расходы и высокое давление исходного газа, низкая концентрация в нем  $H_2$  и состав газа в процессе эксплуатации отличается постоянством.

Использование циркуляционного криогенного цикла требует несколько больших капитальных затрат и эксплуатационных расходов по сравнению с дроссельными циклами, но они обеспечивают надежную работу установок разделения водородосодержащих газов при малых расходах, низких давлениях, высоком содержании водорода и непостоянстве состава исходного газа в ходе эксплуатации.

## 16. НЕКОТОРЫЕ ТИПЫ КРИОГЕННЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

Технологические схемы криогенных установок для разделения водородосодержащих газов нефтехимии и нефтепереработки отличаются большим разнообразием, которое прежде всего определяется многообразием составов разделяемых смесей, требованиями, предъявляемыми к продуктам разделения, и применяемым способом получения холода.

В основу большинства технологических схем таких установок положен метод ступенчатой конденсации, который в ряде случаев сочетается с методами адсорбции, абсорбции или ректификации, что позволяет при необходимости добиться высокой степени извлечения целевых продуктов требуемой чистоты при минимальных расходах энергии.

**Установка для разделения метановодородной фракции.** Метановодородная фракция — побочный продукт в производстве этилена. Обычно криогенная установка для разделения метановодородной фракции

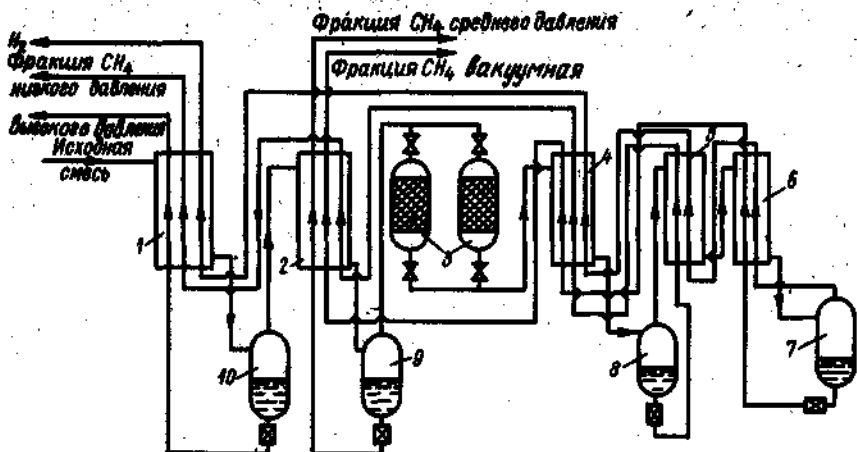


Рис. 41. Схема установки для разделения метановодородной фракции

является составной частью установки для производства этилена. В работе [86] рассматривается одна из таких установок, используемая в производстве этилена, массовой производительностью 60 000 т/год (рис. 41). Метановодородная фракция (табл. 23) при  $p = (3,6 + 3,7)$  МПа и температуре 178 К поступает в теплообменник 1 криогенного блока. В основу технологической схемы установки положен метод ступенчатой (последовательной) прямоточной конденсации, когда исходная смесь последовательно охлаждается в теплообменниках 1, 2, 4–6. В каждом из теплообменников осуществляется частичная конденсация углеводородов, содержащихся в исходной смеси, и образовавшийся конденсат отводится в промежуточных сепараторах 7–10. Температура метановодородной фракции на выходе из теплообменников соответственно равна: 173 К — из теплообменника 1; 153–148 К — из теплообменника 2; 123 К — из теплообменника 4 и 100 К — из теплообменника 6.

Таблица 23

Состав и основные параметры метановодородной фракции и продуктов ее разделения

Потоки	Объемная доля компонента, %			Объемный расход*, м <sup>3</sup> /ч	Давление, МПа
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		
Исходный газ	30,1	67,1	2,8	15 000	3,6–3,7
Продукционный водород	97,64	2,36	—	4 200	3,5–3,6
Метановая фракция: высокого давления	2,6	77,6	19,8	1 500	0,85
среднего давления**	4,13	94,23	1,64	9 300	0,65

\* При  $T = 273$  К и  $p = 0,101$  МПа.

\*\* В состав метановой фракции среднего давления включены метановые фракции низкого давления в количестве 2600 м<sup>3</sup>/ч и вакуумная — 370 м<sup>3</sup>/ч после их дожатия до 0,65 МПа.

Данная установка работает по дроссельному циклу, и покрытие холодопотерь от недорекуперации и через изоляцию производится за счет дроссель-эффекта метановой фракции. Метановая фракция, отделяемая в сепараторах, дросселируется после каждого из них до различного конечного давления, которое составляет после сепаратора 10 — 0,85 МПа; сепаратора 9 — 0,65 МПа; сепаратора 8 — 0,16 МПа и сепаратора 7 — 0,035 МПа. Принятое в работе [86] распределение температур исходного газа на выходе из теплообменников и значений давления метановой фракции после дросселирования связано с учетом наименьших затрат энергии на дожатие метановой фракции до заданного давления 0,65 МПа при допустимой разности температур на тепловых концах теплообменников.

Выбор температуры исходного газа, равной 173 К, за теплообменником 1 был обусловлен необходимостью извлечения из него этилена. Фракция высокого давления возвращается в рецикл на вторую ступень сжатия пирогазового компрессора. Степень извлечения этилена из метановодородной фракции составляет около 70%.

На температурном уровне около 148 К установлены два попеременно работающих адсорбера 3, заполненных силикагелем, которые предназначены для улавливания ацетилена и его производных. Установка работает в комплексе этиленовой установки ЭП-60-2. Отдельные конструктивные особенности элементов криогенного блока и аппаратов, находящихся внутри него, приведены в работе [86].

Как видно из рис. 41, схема установки является одной из простейших, которые возможно применить для разделения водородосодержащих газов. Наличие в исходной смеси большого количества  $\text{CH}_4$  в сочетании с низкой температурой смеси на входе в криогенный блок и значительным перепадом давления при дросселировании метановых фракций позволяет, используя лишь дроссельный криогенный цикл, извлекать около 90%  $\text{H}_2$ , содержащегося в метановодородной фракции, с молярной долей 96–97%.

Извлечение водорода из отходящих газов процесса гидрогенизации. Принципиальная схема установки, предназначенной для криогенного извлечения водорода из отходящих газов процесса гидрогенизации, показана на рис. 42. В отличие от установки на рис. 41 на разделение в криогенный блок поступает исходная смесь с высоким содержанием водорода, в которой, кроме того, содержится некоторое количество тяжелых углеводородов от  $\text{C}_2$  и выше. Уменьшение количества метана в разделяемой смеси и подача ее на установку извлечения  $\text{H}_2$  при температуре, близкой к температуре окружающей среды, приводят к необходимости иметь дополнительные источники холодопроизводительности. Такими дополнительными источниками холодопроизводительности на рассматриваемой установке являются две холодильные установки, обеспечивающие предварительное охлаждение исходной смеси на двух температурных уровнях.

Разделяемая смесь, поступая в испаритель 1 первой холодильной установки, охлаждается до температуры 278 К хладагентом, кипящим при температуре 273 К. При этом из смеси конденсируются толуол и часть влаги, которые отделяются в сепараторе 2. Несконденсиро-

ванные газы отводятся на блок адсорбционной очистки 3, который состоит из двух попеременно работающих адсорберов. В каждом адсорбере насадка по высоте поделена на две части. Одна часть заполнена алюмогелем и служит для удаления влаги, а другая — активированным углем и предназначена для адсорбции из разделяемой смеси бензола и остатков толуола. Регенерация адсорбента производится частью продукционного водорода, который перед подачей в адсорберы подогревается до 473 К. Выходящая из адсорбционного блока газовая смесь направляется затем в теплообменник 4, где охлаждается до 213 К обратными потоками продукционного водорода и метановой фракцией. Далее поток газа поступает в испаритель 5 второй холодильной установки, где он охлаждается до 208 К хладагентом, кипящим при 203 К и проходит стадию окончательного охлаждения в теплообменнике 6 обратными потоками водорода и метановой фракции до температуры 128 К. При этом около 30% исходного газа конденсируется и образовавшийся конденсат отделяется в сепараторе 7. Из сепаратора 7 выводятся два потока: продукционный  $\text{H}_2$  и метановая фракция, состав которых и давления приведены в табл. 24. Метановая фракция, отбираемая из сепаратора 7, дросселируется до 0,2 МПа, испаряется в теплообменнике 6 и подогревается в теплообменнике 4 до 273 К.

В работе [130] отмечается, что данная установка оказалась достаточно гибкой в условиях эксплуатации, когда имели место значительные изменения в составе исходного газа. Несмотря на то, что состав исходного газа значительно изменялся (молярная доля водорода колебалась от 74,39 до 81,78%, а метана — от 15,44 до 22,12%), молярная доля получаемого водорода сохранялась около 90%.

Аналогично схеме, изображенной на рис. 42, работает большинство установок для разделения водородосодержащих газов [18, 97]. Установки этого типа при наличии простой технологической схемы обеспечивают высокий выход продукционного водорода от исходного содержания  $\text{H}_2$  в разделяемом газе.

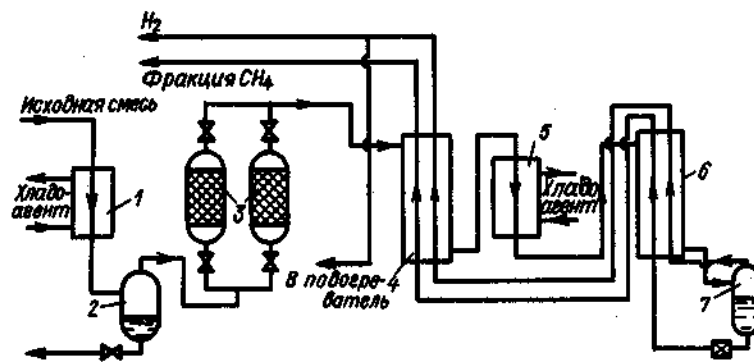


Рис. 42. Схема установки для разделения отходящих газов гидрогенизации



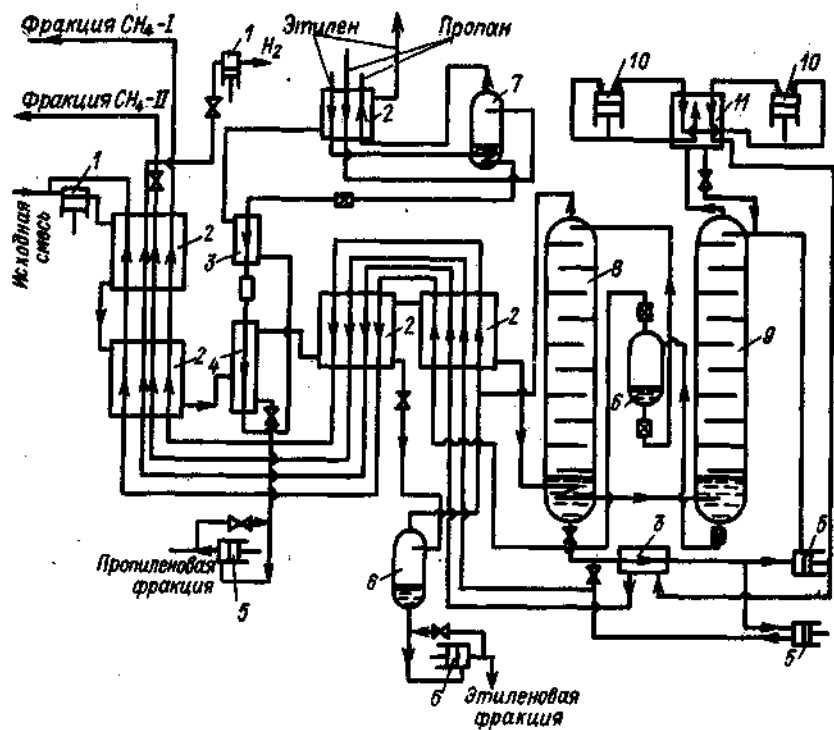


Рис. 44. Схема установки для извлечения водорода из нефтезаводского газа

сепаратора 7, подогревают в теплообменнике 4, а затем посылают на расширение в детандер 8. Температура, до которой  $H_2$  подогревается в теплообменнике 4, и конечное давление за детандером зависят от необходимой степени охлаждения исходного газа в теплообменнике 6, в котором производится рекуперация холода детандерного потока водорода. Схема с включением детандера по энергетическим показателям экономичнее схемы, где для получения низких температур используется лишь процесс дросселирования. Ее применение наиболее целесообразно в тех случаях, когда на газоразделительной установке имеют место значительные холодопотери, например при выводе отдельных продуктов разделения в жидком виде.

Установка для разделения нефтезаводского газа. Установка для криогенного разделения такой газовой смеси была построена фирмой «Мессер Грисхейм» (ФРГ) и эксплуатируется на одном из голландских нефтеперерабатывающих заводов. Принципиальная схема установки показана на рис. 44, а в табл. 26 приведен состав разделяемой смеси и получаемых продуктов разделения.

Сжатый сухой газ при  $p = (3,0 \div 3,1)$  МПа поступает в теплообменники 2, где охлаждается продуктами разделения газовой смеси. Скон-

134

Таблица 26

Характеристика основных потоков установки для разделения нефтезаводского газа

Потоки	Объемная доля компонента, %					Объемный расход, м <sup>3</sup> /ч	Давление, МПа	Температура, К
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			
Исходная смесь	27,8	0,1	64,7	2,4	5,0	10 000	3,1	298
Продукционный водород	98,9	Менее 2 · 10 <sup>-5</sup>	1,1	—	—	2 800	0,3	293
Фракции:								
метановая I	—	Менее 1 · 10 <sup>-5</sup>	99,4	0,6	—	1 700	0,77	293
» II	1,2	0,3	98,5	—	—	4 200	0,105	293
этиленовая	—	—	59,6	38,1	2,3	400	Жидкая	118
пропиленовая	—	—	39,8	7,5	52,7	900	»	193

\* При  $T = 273$  К и  $p = 0,101$  МПа.

денсированная в теплообменниках 2 и при последующем охлаждении смеси в испарителе этилена 4, пропиленовая фракция отводится из теплообменника 4 в жидком виде и с помощью насоса жидкого пропилена 5 выводится из установки. Охлаждение газа и конденсация пропиленовой фракции в теплообменнике 4 обеспечиваются за счет включения в схему установки пропан-этиленового криогенного цикла. При дальнейшем охлаждении исходного газа в следующем теплообменнике из него выпадает в конденсат этиленовая фракция, которая затем сепарируется в аппарате 6 и с помощью насоса 5 выводится из установки при необходимом давлении.

При дальнейшем охлаждении газовой смеси конденсируется большая часть содержащегося в ней метана. Последующее разделение смеси осуществляется в тарельчатом абсорбере 9, где остаточный неочищенный газ промывается жидким метаном. При промывке газа жидким метаном он практически полностью освобождается от окиси углерода, которая растворяется в жидком метане. Смесь  $H_2 + CH_4$  с верхней части абсорбера 9 подается на дополнительное охлаждение в низкотемпературный теплообменник 11, где конденсируется большая часть метана, содержащегося в этой смеси. Охлаждение смеси с одновременной конденсацией  $CH_4$  достигается за счет потока производного  $H_2$ , который расширяется в двухступенчатом детандере 10. Конденсат из абсорбера дросселируется в сепараторе 6, и часть растворенного в конденсате водорода переходит в паровую фазу. Этот поток далее последовательно подогревается в противоточных теплообменниках 2 до температуры, близкой к температуре окружающей среды, и далее с целью уменьшения потерь водорода смешивается с потоком исходного газа на входе в компрессор 1, после сжатия в котором снова поступает в газоразделительную установку.

Окончательная очистка жидкого метана, выходящего из сепаратора 6, от растворенных в нем примесей производится в десорбционной колонне 8. Очищенный жидкий метан из колонны 8 частично используется для промывки газа в колонне 9, другая часть отводится в виде продукта разделения, испаряясь и подогреваясь в теплообменниках 2.

Состав исходной смеси, получаемых продуктов разделения, а также температуры и давления потоков на входе в криогенный блок и выходе из него приведены в табл. 26.

Насосы для перекачки сжиженного метана 5 обеспечивают подачу метана в колонну 9 и теплообменники 2 под необходимым давлением.

Продукты разделения нефтезаводского газа последовательно подогреваются в теплообменниках 2 и выходят из установки при температуре, близкой к температуре окружающей среды.

На высоком температурном уровне получение необходимого холода достигается за счет включения в схему этиленовой холодильной установки. Этилен охлаждается в теплообменнике 2, конденсируется в испарителе пропана 7, переохлаждается в теплообменнике 3 и дросселируется в испаритель 4, откуда пары отводятся на переоохладитель 3 и далее на теплообменник 2.

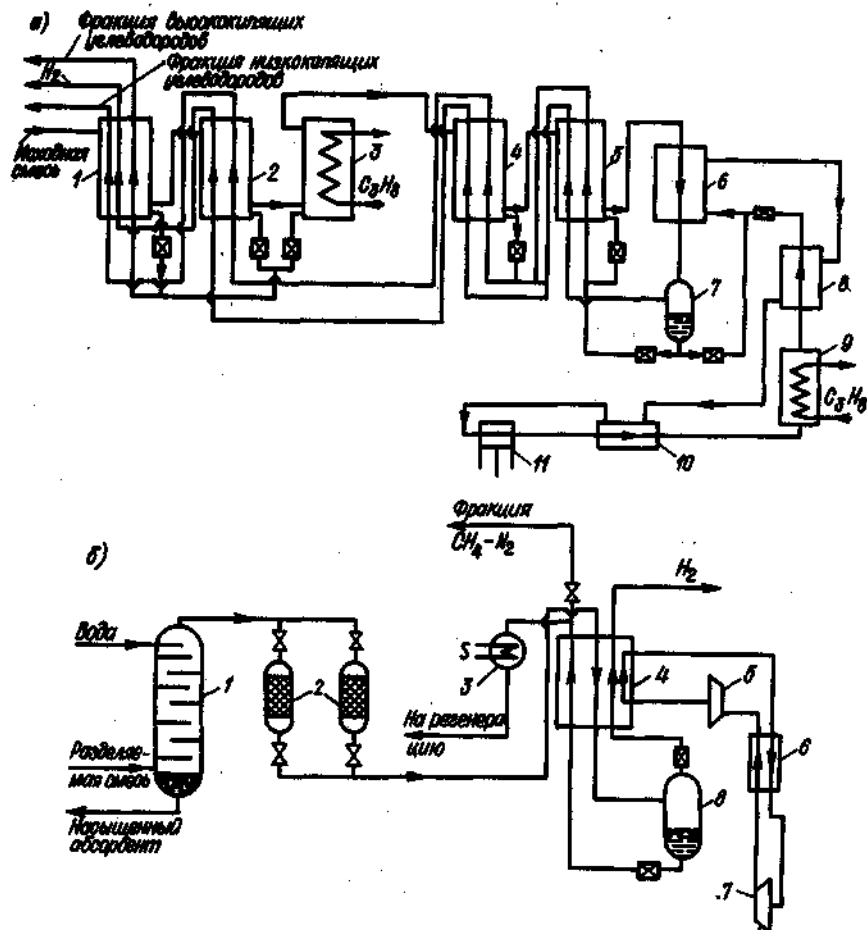


Рис. 45. Принципиальные схемы установок извлечения водорода с криогенными циркуляционными циклами: а — метановым; б — азотным

Установки для разделения водородосодержащих газов с циркуляционным криогенным циклом. В тех случаях, когда в исходном газе содержится значительное количество водорода и холода, получаемого за счет дроссель-эффекта, метановой фракции недостаточно для компенсации холодопотерь через изоляцию и от недорекуперации, одним из возможных источников получения необходимой холодопроизводительности является введение в схему газоразделительной установки циркуляционного криогенного цикла.

Принципиальная схема установки извлечения водорода с циркуляционным метановым циклом [146] показана на рис. 45, а. Исходный газ, состав которого приведен в табл. 27, поступает в блок предварительного охлаждения, где последовательно охлаждается в теплообменниках 1 и 2 продуктами разделения, выходящими из криогенного блока,

Таблица 27  
Основные параметры и состав исходного газа и получаемых продуктов разделения

Потоки	Объемная доля компонента, %							Объемный расход*, м <sup>3</sup> /ч	Давление, МПа	Температура, К	
	H <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>				C <sub>7</sub>
Исходная смесь	63,3	19,4	8,4	4,2	2,0	0,7	1,4	0,6	20000	4,3	308
	91,48	8,49	0,03	—	—	—	—	—	13640	4,1	293
Продукционный H <sub>2</sub>	0,07	0,57	6,07	18,10	23,30	12,86	27,21	11,82	1010	0,5	293
	3,31	50,81	30,20	12,30	3,09	0,19	0,09	0,01	5350	0,5	293

\* При T = 273 К и p = 0,101 МПа.

и в испарителе 3 пропановой холодильной установки, в котором пропан кипит при температуре 233 К. Высококипящие компоненты, которые содержатся в исходном газе и выпади в конденсат в аппаратах 1–3, дросселируются до давления около 0,5 МПа и направляются в теплообменник 1, где частично испаряются, подогреваясь до температуры, близкой к температуре окружающей среды.

Несконденсировавшиеся газы далее поступают в криогенный блок, в котором последовательно охлаждаются в теплообменниках 4 и 5 продукционным H<sub>2</sub> и фракцией легких углеводородов. Окончательное охлаждение несконденсировавшихся газов осуществляется в метановом теплообменнике 6 циркуляционного метанового криогенного цикла. Жидкие фракции, выпавшие в теплообменниках 5 и 6, дросселируются до 0,5 МПа и испаряются в теплообменнике 5. В дальнейшем они поступают в теплообменник 4, где к ним присоединяется сконденсированная в этом теплообменнике жидкая фракция.

Циркуляционный метановый криогенный цикл высокого давления, в котором метан сжимается компрессором 11, охлаждается в теплообменнике 10, испарителе пропана 9, переохладителе 8, обеспечивает теплообменник-испаритель 6 необходимым количеством жидкого метана. Утечки циркуляционного метана могут быть компенсированы отбором части жидкого CH<sub>4</sub> из сепаратора 7. Работа циркуляционного метанового дроссельного цикла осуществляется в интервале давлений 0,098–14 МПа.

В работе [86] рассматривается отечественная установка для выделения водорода из метановодорода, получаемого в производстве этилена Э-100, где для компенсации холодопотерь от недорекуперации и в окружающую среду также применен криогенный метановый дроссельный цикл высокого давления (p = 7 МПа).

Как видно из рис. 36, для получения продукционного водорода с молярной долей 97% и выше необходимо охладить исходный газ до температур ниже 100 К. Для обеспечения охлаждения водородосодержащих газов до таких температур можно применить азотный криогенный цикл. Применение этого цикла по сравнению с метановым позволяет повысить взрывобезопасность криогенной установки и обеспечить получение водорода высокой чистоты независимо от состава исходного газа.

На рис. 45, б приведена упрощенная принципиальная схема установки извлечения водорода из отдувочных газов процесса синтеза аммиака, в которой основная холодопроизводительность получается за счет использования в ней циркуляционного азотного криогенного цикла [18, 55, 113].

Извлечение водорода из отдувочных газов синтеза аммиака в криогенной установке позволяет вернуть значительную часть водорода, содержащегося в отдувочных газах процесса синтеза NH<sub>3</sub>, что позволяет экономить некоторое количество природного газа, расходуемого на получение свежего водорода в процессе паровой конверсии. Установка, показанная на рис. 45, б, обеспечивает переработку отдувочных газов из производства синтеза NH<sub>3</sub> мощностью 1000 т/сут, в которых содержится, молярная доля, %: H<sub>2</sub> – 66; N<sub>2</sub> – 21; Ar – 4; CH<sub>4</sub> – 7 и NH<sub>3</sub> – 2 при объемном расходе, достигающем 8400 м<sup>3</sup>/ч.

Предварительная очистка газов состоит в удалении из них NH<sub>3</sub> в водяном абсорбере 1 и последующей адсорбции H<sub>2</sub>O и остатков NH<sub>3</sub> в переключающихся адсорберах 2, заполненных синтетическими цеолитами, регенерация которых осуществляется фракцией CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>, подогретой в аппарате 4. Очищенный от H<sub>2</sub>O и NH<sub>3</sub> газ поступает в криогенный блок, где охлаждается в теплообменнике 4 продуктами разделения отдувочных газов и циркуляционным потоком азота до 89 К. Отделение образовавшегося конденсата осуществляется в сепараторе 8, а газообразная фракция, отводимая из него при объемном расходе 5100 м<sup>3</sup>/ч, содержит 95% H<sub>2</sub> и менее 1% CH<sub>4</sub> и Ar. Метановая фракция после испарения и подогрева в теплообменнике 4 частично используется для регенерации адсорберов 2, перед подачей в которые она подогревается в электроподогревателе 3. Необходимая холодопроизводительность установки в основном обеспечивается с помощью азотного рефрижераторного детандерного цикла, в котором азот сжимается компрессором 7, охлаждается в теплообменнике 6 и расширяется в детандере 5.

Существенным преимуществом азотного криогенного цикла является возможность использования в нем стандартного оборудования, применяемого на воздухоразделительных установках. Кроме того, как показано в работе [55], в установках для разделения водородосодержащих газов с азотным циркуляционным циклом можно варьировать произво-

дательность установки в пределах 80–100% от проектной и перерабатывать исходный газ непостоянного состава.

Были проведены расчеты ряда схем установок для разделения водородосодержащих газов с использованием метанового и азотного криогенных циклов [18]. Результаты расчетного анализа этих установок представлены на рис. 46, откуда следует, что расход энергии на 1000 м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub> при применении азотного цикла примерно вдвое превышает расход энергии при использовании метанового цикла. Это объясняется меньшим значением изотермического эффекта дросселирования для азота при принятой для расчетного анализа степени сжатия криопродуктов в циркуляционных циклах.

Однако использование азотного цикла обеспечивает большие эксплуатационные преимущества в связи с инертностью N<sub>2</sub> и большей простотой обслуживания азотной рефрижераторной установки. Для получения производного водорода с молярной долей около 96% и выше применяют только азотный криогенный цикл, поэтому его часто предпочитают метановому.

Наряду с криогенными методами выделения водорода из водородосодержащих газов в промышленности находят применение и некоторые другие методы. Так, для очистки небольших объемов богатого водородом газа используют метод адсорбции [18, 55, 122]. В последнее время получил промышленное применение способ короткоциклового безнагревной адсорбции, который применяется для разделения некоторых сухих газов гидрокрекинга, каталитического крекинга и каталитического реформинга [18, 37, 55, 117, 122]. В некоторых отраслях промышленности для получения сверхчистого Н<sub>2</sub> (99,9 молярных долей, %) используют диффузионный метод выделения Н<sub>2</sub> из газовой смеси с помощью полупроницаемых мембран [18, 55]. Кроме того, возможно применение в некоторых случаях метода абсорбции с использованием в качестве абсорбента жидкого пропилена или этана, который осуществляется при температурах умеренного охлаждения (около 200 К) и, как показано в работах [20, 21], обеспечивает получение Н<sub>2</sub> с молярной долей 96–99% из газов пиролиза.

В табл. 28 приводится сравнение различных методов извлечения водорода из газовых смесей.

Достоинствами установок для криогенного выделения водорода является их возможность перерабатывать газы с различным содержанием водорода, они гибки в эксплуатации и могут производить комплексное разделение газовых

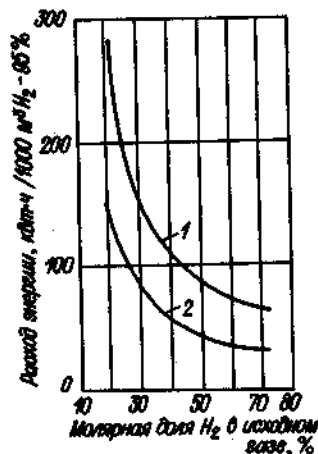


Рис. 46. Зависимость удельного расхода энергии от состава разделяемой смеси для установок извлечения водорода с циркуляционными криогенными циклами:

1 — азот; 2 — метан

Таблица 28

Сравнение основных промышленных методов извлечения водорода из водородосодержащих газов

Процессы	Относительные эксплуатационные затраты	Молярная доля Н <sub>2</sub> в очищенном газе, %	Оптимальная молярная доля Н <sub>2</sub> в сырье, %	Степень извлечения, %	Предварительная очистка	Примечание
Криогенное выделение	Умеренные	90–98	30–60	95	Тщательное удаление СО <sub>2</sub> , Н <sub>2</sub> S и Н <sub>2</sub> O	Рекомендуется для высоких расходов
Диффузия через валладиевые мембраны	Очень большие	99 и выше	Любая	Более 95	Очень тщательное удаление сернистых соединений	Применяется для малых расходов и высокой степени очистки
Короткоцикловая безнагревная адсорбция	Наименьшие	95–98	Более 50	80–85	Не требуется	Применяется для умеренных расходов и умеренных требований к чистоте продукта
Адсорбционный метод	»	98 и выше	Более 95	85–90	»	Рекомендуется при умеренных расходах и малых объемах примесей

смесей с получением в качестве побочных продуктов метановой, этановой, этан-этиленовой и пропан-пропиленовой фракций, которые могут быть использованы в других процессах нефтехимии.

Капиталовложения в криогенную установку извлечения водорода определяются расходом и составом перерабатываемого сырья. С понижением концентрации водорода в исходном газе капиталовложения в криогенную установку снижаются, а эксплуатационные расходы, наоборот, снижаются с увеличением содержания водорода в исходном газе. Эксплуатационные расходы резко увеличиваются с повышением чистоты производного Н<sub>2</sub> с 97 до 99 молярных долей, %. Поэтому при получении чистого производного водорода целесообразно метод низкотемпературной конденсации, применяемый для разделения водородосодержащих газов, сочетать с методами абсорбции или адсорбции.

## Глава V

### УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕЛИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ И ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ

Использование криогенной техники для разделения природных и попутных нефтяных газов связано с тем, что некоторые из них содержат гелий и являются основным источником его промышленного получения. В последние годы в связи с интенсивным развитием ряда новых от-

раслей науки и техники, и прежде всего ракетной и атомной техники, изучения космического пространства, исследований в области физики твердого тела и плазмы, высоковакуумной техники, значительно возрос спрос на жидкий гелий. Гелий является единственным криопродуктом, позволяющим получать низкие температуры в интервале 0,7–15 К. Широкие области применения гелия в значительной степени обуславливаются его специфическими физико-химическими свойствами: химической инертностью, низкими растворимостью в жидкостях, вязкостью и плотностью, относительно высокой электропроводностью по сравнению с другими газами, высокой теплопроводностью, низкой температурой кипения, невоспламеняемостью и устойчивостью по отношению к радиоактивному излучению. Основные области применения гелия и распределение его по отраслям промышленности на примере США [3] даны в табл. 29.

Не исключено, что уже в ближайшее время в структуре потребления гелия могут произойти значительные изменения. Это в первую очередь связано с научно-техническим прогрессом в области энергетики и электротехники при использовании принципа сверхпроводимости при разработке и создании сверхмощных электрических машин, сверхпроводящих линий электропередачи и мощных сверхпроводящих магнитных систем.

Запасы гелия на Земле огромны. Так, по данным [92], общее количество гелия, находящегося в атмосфере, литосфере (до глубины 16 км) и гидросфере, оценивается в  $5 \cdot 10^{14}$  м<sup>3</sup>. Однако извлекать гелий из атмосферного воздуха, где он содержится лишь в количестве  $5 \cdot 10^{-4}$  молярных долей, %, экономически нецелесообразно. Это относится и к идее выделения гелия из горных пород земной коры, где он встречается в целом ряде минералов при относительно небольшом содержании в них. Воды минеральных источников, в которых находится растворившийся гелий, также не имеют промышленного значения, так как концен-

Таблица 29  
Производство гелия и распределение его по областям применения в США

Область применения	1968 г.		1975 г. (прогноз)		1980 г. (прогноз)	
	млн. м <sup>3</sup>	%	млн. м <sup>3</sup>	%	млн. м <sup>3</sup>	%
Ракетная техника и космические исследования	9,9	42,0	14,2	36,8	28,3	44,2
Сварка	3,4	14,5	5,0	12,9	6,4	10,0
Научные исследования в области физики низких температур	2,9	12,3	4,4	11,3	6,7	10,5
Создание защитной атмосферы	2,6	11,0	4,1	11,3	5,2	8,1
Воздухоплавание	2,0	8,5	3,1	7,8	4,0	6,3
Обнаружение течей	1,6	6,8	3,1	7,8	4,5	7,0
Хроматография	0,7	2,9	0,7	1,8	0,9	1,4
Охлаждение ядерных реакторов	0,3	1,2	0,3	0,8	0,5	0,8
Создание дыхательной смеси в условиях космоса	0,1	0,4	3,5	9,0	7,1	11,1
Прочие	0,1	0,4	0,2	0,5	0,4	0,6
Всего:	23,6	100	38,6	100,0	64,0	100

Таблица 30  
Производство гелия в США и странах Западной Европы

Год	Производство гелия, млн. м <sup>3</sup>	
	США	Страны Западной Европы
1970	36,75	10,12
1971	40,35	12,04
1972	43,32	14,09
1973	45,06	16,22
1974	41,84	16,98
1975 (оценка)	40,5	18,08

трация гелия в них невелика. Единственным реальным источником промышленного получения гелия на сегодняшний день являются гелионосные природные и попутные нефтяные газы. Содержание гелия в этих газах колеблется в значительных пределах и в зависимости от месторождения может составлять от сотых до нескольких молярных долей, %.

Природные газы, из которых добывается гелий, можно, по данным [32], разделить на следующие группы: бедные – с молярной долей гелия менее 0,1%; рядовые – от 0,1 до 0,19%; богатые – от 0,5 до 0,99% и весьма богатые – более 1% гелия. Основной объем гелия добывается из рядовых и богатых гелием газов.

Кроме содержания гелия, важным оценочным фактором является масштаб месторождения. Согласно [32], месторождения газов, в которых гелия менее 4–5 млн. м<sup>3</sup>, самостоятельного значения не имеют.

Рост производства гелия в США и странах Западной Европы по данным, приведенным в работе [63], показан в табл. 30.

СССР и социалистические страны также располагают гелионосными газовыми месторождениями и производят чистый гелий. Для месторождений гелионосного природного газа, находящихся на территории СССР и имеющих промышленное значение, характерна малая объемная доля гелия (0,1–0,3%) [90]. Основными сырьевыми базами для извлечения гелия из природного газа в СССР являются месторождения, расположенные в Поволжье, Коми АССР, Оренбургской области и др.

В работах [54, 62] отмечается, что ряд новых месторождений природного газа в СССР является в достаточной мере перспективным для создания и развития гелиодобывающей промышленности. Учитывая то обстоятельство, что за последние годы технология промышленного извлечения гелия из природных газов достаточно усовершенствована, становится возможным использовать для переработки природные газы с относительно низким содержанием гелия. Считается экономически оправданным промышленное производство гелия из попутных газов нефтяных месторождений при наличии значительных запасов гелия в случае их комплексного разделения на газоперерабатывающих заводах, когда концентрация гелия в газе ниже 0,05 молярных долей, % [99].

В последние годы начато извлечение гелия из природного газа, добываемого на одном из месторождений Польши, содержание гелия в котором составляет около 0,4 молярных долей, %. Рассматриваются возможности выделения гелия из природных газов, добываемых на тер-



Таблица 31  
Состав природных газов некоторых месторождений [125]

Страна	Местонахождение месторождения	Молярная доля компонента, %					
		He	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> +	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S
США	Нью-Мексико (Ретлесвейк)	7,8	75,3	11,5	3,1	—	2,3
»	Юта (Жарли Доум)	7,0	84,5	5,1	2,3	—	1,1
»	Оклахома (Кейес)	2,3	27,3	51,5	17,3	—	1,4
»	Канзас (Отис)	2,0	23,0	68,5	3,5	2,5	0,5
»	Техас (Панланд)	1,3	19,7	66,3	12,0	—	0,7
»	Канзас (Канингем)	1,2	15,1	62,3	21,2	—	0,2
»	Оклахома (Хуготон)	0,4	15,5	71,5	7,0	5,4	0,2
Алжир	Хасси-р-Мел	0,19	5,8	83,0	7,1	3,7	0,2
Нидерланды	Гронинген	0,05	14,3	81,15	2,9	0,7	0,9
Газ Северного моря	—	0,02—0,12	—	—	—	—	—
Канада	—	0,02—1,9	—	—	—	—	—
Польша	—	0,4	42,75	56,02	0,53	—	0,3
ГДР	—	0,12	65,0	34,0	0,4	—	0,3

ритории Венгрии. Содержание гелия в природных газах некоторых месторождений и их состав приведены в табл. 31.

#### 17. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ УЗЛОВ И СХЕМ УСТАНОВОК ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕЛИЯ

Задача извлечения гелия из природных или попутных нефтяных газоносных газов заключается в удалении из этих газов углеводородов и азота. В настоящее время промышленное выделение гелия из этих газов основано на использовании криогенной техники. В основу низкотемпературного метода разделения этих смесей положено то свойство гелия, что по сравнению со всеми остальными газами, содержащимися в смеси, он имеет наиболее низкую температуру кипения. Обычно технологический процесс извлечения гелия из газоносных газов осуществляется в две стадии: на первой происходит получение так называемого сырого гелия (азотно-гелиевого концентрата) с объемной долей гелия от 50 до 90%, а на второй — технически чистого гелия.

Экономическая эффективность процесса извлечения гелия из разделяемой смеси прежде всего определяется его концентрацией в этой смеси. Если сравнить стоимость извлечения гелия из природного газа с объемной долей гелия 1,5—3% со стоимостью его извлечения из смесей с более низким содержанием в них гелия, то при наличии в смеси 0,4—0,6% He стоимость его извлечения возрастет в 2,52, а при 0,1—0,15% He — в 6,7 раза. В том случае, если разделяемой смесью будет атмосферный воздух, где гелия содержится всего  $5,24 \cdot 10^{-4}\%$ , стоимость извлечения гелия будет в 335 раз больше, чем при извлечении его из природного газа с содержанием 1,5—3% He [125]. Для снижения стоимости извлечения гелия из разделяемой смеси важно то, какие при-

ходи в каком количестве (обычно это CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O и тяжелые углеводороды) содержатся в исходной смеси и должны быть удалены из нее перед подачей смеси в криогенный блок.

При криогенном методе выделения гелия, когда происходит сжижение почти всего газового потока, создаются благоприятные условия для извлечения углеводородных компонентов и получения сжиженного природного газа. Как показано в работе [9], на газоперерабатывающем заводе (ГПЗ) при индивидуальном производстве этана и сжиженных газов непосредственному разделению метан-этиленовой фракции предшествует охлаждение смеси до 213 К с ее частичной конденсацией. Затраты на эту часть установки составляют от 30 до 35% от суммарных затрат по ГПЗ. В схеме комплексного разделения природного газа при получении гелия и этана охлаждение газа до температуры 136 К происходит в части установки, предназначенной для получения сырого гелия. В этом случае достигается значительная экономия (по отношению к индивидуальному производству этана и сжиженных газов) капитальных (на 25%) и эксплуатационных (на 20%) затрат за счет комплексного распределения при совместном производстве этих газов. Если гелий является побочным продуктом, получаемым при оживлении природного газа, содержащего 0,4—0,6% He, и одновременном выделении из него этана, то затраты на его извлечение будут только в 1,58 раза больше затрат на его получение из природного газа, содержащего 1,5—3% He, а для газа с концентрацией гелия 0,1—0,15% при одновременном получении оживленного природного газа это увеличение составит 1,58—3,12 раза [125].

При разработке технологической схемы установки для переработки природного газа, содержащего гелий, обычно приходится решать ряд вопросов, которые являются в значительной степени общими для различных установок и сводятся к следующему: выбору наиболее рациональных способов предварительной очистки природного газа, в ходе которой из него удаляются двуокись углерода, H<sub>2</sub>S и водяные пары; определению уровня и способа предварительного охлаждения природного газа до умеренных температур с постепенной парциальной конденсацией фракций тяжелых углеводородов; выбору наиболее эффективных процессов для получения сырого гелия (гелиевого концентрата) и разделения отдельных фракций на чистые продукты, позволяющих добиться минимальных потерь гелия; выбору способов очистки сырого гелия с целью получения чистого гелия и получения холода на различных температурных уровнях.

Технологические схемы установок для извлечения гелия при наличии значительной общности в их построении имеют и некоторые различия, которые определяются составом исходного газа, целевыми продуктами разделения и их чистотой, параметрами исходного газа, поступающего на разделение, и параметрами продуктов разделения, производительностью установки и некоторыми другими данными.

На первой стадии разделения газоносных газов, когда происходит получение гелиевого концентрата, определяющей парой разделения является гелий — метан. Почти весь метан и значительное количество

азота, содержащиеся в смеси, можно отделить путем конденсации при последовательном охлаждении разделяемой смеси. При расчете процессов тепло- и массообмена с целью получения гелия из смеси с  $\text{CH}_4$  и  $\text{N}_2$  методом конденсации необходимо располагать данными, характеризующими изменение концентрации  $\text{CH}_4$  и  $\text{N}_2$  в смеси по мере охлаждения. Фазовое равновесие системы  $\text{CH}_4 - \text{He}$  изучалось многими исследователями [94, 115, 134]. Опытные данные, полученные в работах [94] и [115] до давлений 20 МПа, приведены в табл. 32.

Как видно из рис. 47, а где представлена зависимость содержания гелия в жидкой фазе от температуры и давления по данным [94], растворимость гелия в жидком метане мала. Чем ниже температура, тем выше концентрация гелия в газовой фазе при всех давлениях. При  $p > 3$  МПа растворимость гелия в метане возрастает с повышением температуры и давления. В области низких давлений изобара жидкой фазы проходит через максимум, при  $p = 1,2$  МПа максимум соответствует приблизительно 0,4 молярной доли, %, He для  $T = 131$  К.

Составы равновесных фаз смеси  $\text{N}_2 - \text{He}$  изучались многими исследователями. В табл. 33 представлены данные для пяти изотерм, полученные в работе [94] для смеси азот - гелий. На рис. 47, б показано содержание гелия в жидкой фазе в зависимости от давления и температуры. Для смесей  $\text{N}_2 - \text{He}$  в области низких давлений изобары жидкой фазы, так же как и для смесей  $\text{CH}_4 - \text{He}$ , имеют максимум. При более высоких давлениях ( $p > 5$  МПа) для каждой из изобар с повышением температуры наблюдается увеличение содержания гелия в жидкости. Однако растворимость гелия в жидком азоте в 7-8 раз превышает его растворимость в жидком метане. В работе [69] исследована растворимость гелия в жидком азоте для низких давлений, которые изменялись от 0,6 до 2,6 МПа. Зависимость растворимости гелия от температуры для этих изобар показана на рис. 48.

По данным фазового равновесия систем  $\text{CH}_4 - \text{He}$  и  $\text{N}_2 - \text{He}$ , приведенным в табл. 32 и 33, видно, что при охлаждении смеси  $\text{CH}_4 - \text{He}$  до 95-110 К остаточная равновесная концентрация  $\text{CH}_4$  в гелии при повышенных давлениях составляет всего 0,2-1,5%, а при охлаждении азото-гелиевой смеси до 68-77 К при  $p = (10 \div 15)$  МПа находится в пределах 1,8-1,5% азота. Это свидетельствует о том, что применение метода конденсации для выделения гелия из гелионосных газов, где он находится в смеси с  $\text{CH}_4$  или  $\text{N}_2$ , обеспечивает достаточно высокую эффективность процесса разделения.

Были получены экспериментальные данные по фазовому равновесию тройной смеси  $\text{He}_2 - \text{N}_2 - \text{CH}_4$ , содержащей соответственно 15, 60 и 25 молярных долей, %, компонента [142], которые в виде зависимости  $K = f(p, T)$  для каждого компонента смеси в интервале температур от 80 до 144 К и давлений до 8,3 МПа приведены на рис. 49.

В настоящее время все промышленные установки для разделения гелионосных газов широко используют процесс конденсации, который можно осуществлять методами прямого тока или противотока. Применение противоточной конденсации позволяет несколько снизить потери гелия за счет растворимости в конденсате. Однако при противоточной

Таблица 32

Равновесные составы жидкости (x) и пара (y) в системе метан-гелий, молярные доли He, %

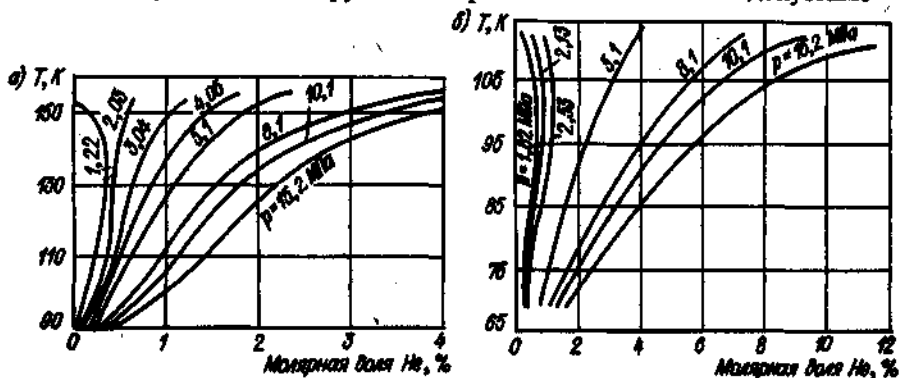
T, K	p, МПа	x	y	T, K	p, МПа	x	y
По данным [94]							
91,1	0,547	—	93,38	109,90	2,042	0,151	95,37
	1,155	0,070	96,80		4,154	0,304	97,56
	1,905	0,096	97,20		7,123	0,488	98,51
	2,295	0,115	98,15		9,099	0,604	98,78
	3,486	0,170	98,77		13,314	0,833	99,05
	4,712	0,210	99,50		16,475	0,978	99,18
	6,536	0,290	99,55				
	7,067	0,310	99,60				
111,5	0,491	—	77,25	124,85	1,135	0,125	74,10
	1,206	0,272	91,75		2,047	0,216	85,70
	2,290	0,428	94,45		4,073	0,499	92,10
	3,445	0,500	95,15		6,444	0,799	94,83
	4,864	0,570	96,00		8,663	1,040	96,05
	6,814	0,820	96,45		11,369	1,310	96,93
	8,993	1,100	97,80		14,439	1,600	97,42
	12,797	1,400	98,00		20,397	2,090	97,99
137,0	1,266	0,400	55,25	139,83	2,310	0,477	70,20
	2,320	0,550	74,90		3,972	0,789	81,20
	3,627	0,880	82,40		6,323	—	87,60
	4,914	1,240	88,10		8,288	1,630	90,55
	7,346	1,750	92,25		11,348	2,140	92,58
	10,700	2,230	93,45		14,429	2,620	—
	12,889	2,42	93,60		17,428	3,040	94,77
	15,472	2,60	94,10		20,164	3,410	95,27
150,3	2,310	0,92	54,00	154,8	4,367	1,300	63,20
	3,749	1,27	64,15		6,313	1,890	—
	5,735	2,21	74,70		8,055	2,350	—
	6,535	2,57	79,25		10,994	3,190	—
	9,028	3,20	85,20		14,489	4,130	77,10
	11,166	3,65	87,20		17,387	4,800	89,20
	13,193	3,90	89,05		20,387	5,370	90,00
	16,952	4,10	90,00				
По данным [115]							
94,97	0,755	0,012	95,80	169,81	3,293	0,640	21,70
	1,018	0,034	98,10		5,603	2,060	46,90
	2,027	0,069	99,00		5,877	2,170	—
	4,028	0,136	99,40		6,779	2,610	—
	8,572	0,274	99,64		8,307	3,520	60,10
	11,896	0,363	99,75		10,862	4,690	66,90
	16,405	0,472	99,80		11,612	4,990	—
	19,454	0,524	—		14,378	6,120	73,80
184,83				184,83	6,748	3,520	21,20
					8,917	5,580	—
					11,338	7,730	43,60
					15,442	11,100	51,90
					18,036	12,600	56,20
				20,528	13,700	59,20	

Таблица 33

Равновесные составы жидкости (x) и пара (y) в системе азот-гелий, молярная доля He, %

T, K	p, МПа	x	y	T, K	p, МПа	x	y
68	0,033	0	0	90,1	7,498	2,340	92,95
	0,454	0,107	83,25		8,461	2,830	93,80
	1,177	0,195	96,48		10,284	3,720	94,45
	2,260	0,370	97,45		13,780	4,370	95,85
	4,914	0,885	98,22		16,769	5,000	95,95
	9,398	1,145	98,60		19,981	5,630	96,27
	10,943	1,240	98,80		21,734	6,180	96,53
14,642	1,480	98,96					
77,3	0,101	0	0	107	1,034	0	0
	0,491	0,098	80,60		3,546	2,200	52,25
	1,175	0,300	91,60		5,046	3,300	61,65
	2,260	0,460	96,00		7,478	5,350	71,60
	3,435	0,730	96,59		9,829	6,820	76,85
	4,914	0,960	97,75	11,551	7,960	79,00	
	5,938	1,125	98,00	15,300	10,120	82,35	
	7,903	1,585	98,20				
	9,859	2,030	98,22	111,5	1,557	0	0
	12,260	2,325	98,30		2,047	0,370	15,10
14,692	2,545	98,47	4,539		3,290	50,77	
18,796	2,740	98,74	5,700		4,490	56,55	
			6,991		5,750	61,20	
90,1	0,365	0	0	7,346	6,120	61,55	
	0,490	0,030	15,75	9,221	7,650	68,00	
	1,180	0,380	63,20	11,814	9,450	71,95	
	1,935	0,540	80,70	13,578	10,800	75,75	
	3,040	1,120	85,40	17,701	13,100	78,05	
	3,445	1,300	86,95	19,758	13,950	79,00	
	4,165	1,350	88,45				
	5,877	2,080	91,65				

конденсации скорость парогазовой смеси, движущейся в трубном пространстве аппарата, должна быть сравнительно низкой. Это связано с тем, что увеличение нагрузки по парогазовой смеси выше допустимо-

Рис. 47. Изобары для жидкой фазы смесей: а — смесь  $\text{CH}_4$  — He; б — смесь  $\text{N}_2$  — He

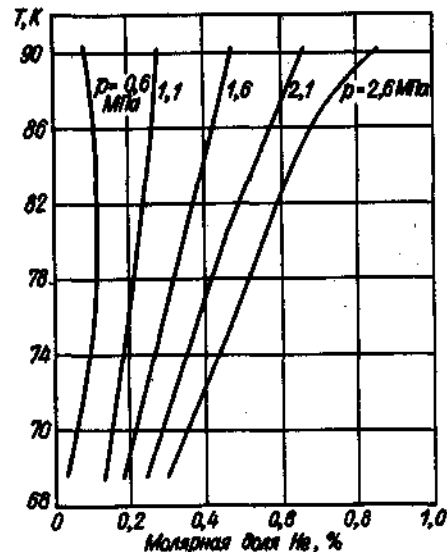
го предела приводит к явлению захлебывания, характеризующемуся тем, что происходит подвигание пленки конденсата и резко возрастает перепад давления в аппарате. Уменьшение скорости потока приводит к необходимости значительного увеличения площади поперечного сечения аппарата и поверхности теплообмена в связи с уменьшением коэффициентов тепло- и массообмена. Для области низких давлений 0,2–0,6 МПа применительно к смеси  $\text{N}_2$  — He при исходной концентрации азота в смеси 38–40 объемных долей, %, в работе [69] была получена эмпирическая зависимость для определения критической скорости, превышение которой приводит к режиму захлебывания. На основании экспериментальных данных для прямотрубного противоточного аппарата рекомендуется пользоваться следующей зависимостью:

$$w_{кр} = 10 \frac{[0,36 - 1,75 (L/G)^{0,25} (\rho_{см}/\rho_{ж})^{0,125} - \lg \left( \frac{1}{\rho d} \frac{\rho_{см}}{\rho_{ж}} \mu_{ж}^{0,16} \right)]}{2} \quad (99)$$

где  $w_{кр}$  — критическая скорость, м/с;  $L$ ,  $G$  — количества конденсата и парогазовой смеси соответственно, кг/ч;  $\rho_{см}$ ,  $\rho_{ж}$  — плотности парогазовой смеси и жидкого азота соответственно, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  — ускорение свободного падения,  $g = 9,8$  м/с<sup>2</sup>;  $d$  — внутренний диаметр трубы, м;  $\mu_{ж}$  — динамическая вязкость жидкого азота, мПа·с.

В работе [69] рекомендуется принимать действительные значения скорости не выше  $0,5 w_{кр}$ , вычисленной по уравнению (99).

В связи с тем что практическая реализация процесса противоточной конденсации в установках большой производительности из-за низкой скорости захлебывания встречает большие трудности, для этих установок более целесообразно принять прямоточную конденсацию. При прямоточной конденсации имеют место равенство скоростей парогазового потока и жидкости по значению и направлению и наличие равновесия между этими потоками в любом сечении конденсатора. Однако применение прямоточной конденсации приводит к большим потерям гелия за счет растворимости, так как жидкость, стекающая в куб конденсатора,

Рис. 48. Диаграмма T-x для жидкой фазы смеси  $\text{N}_2$  — He в области низких давлений

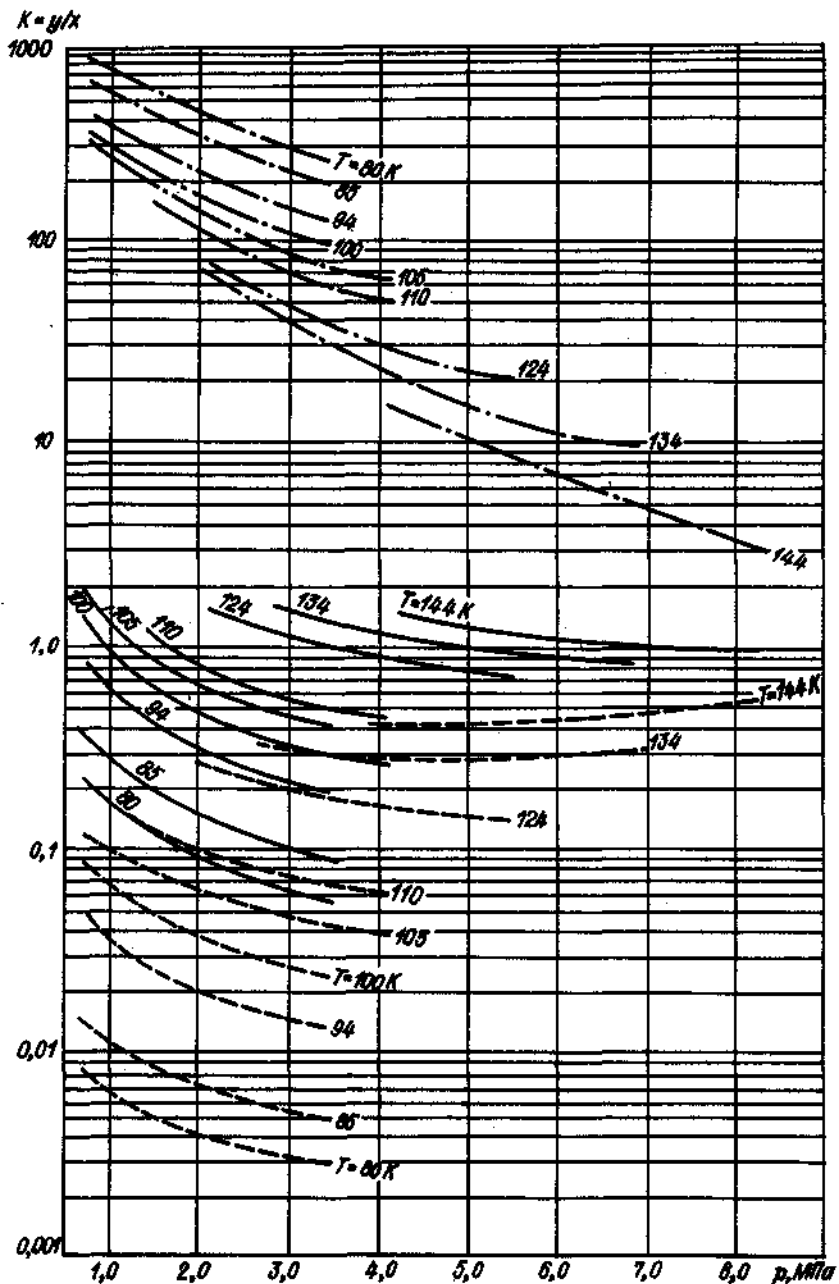


Рис. 49. Зависимость константы фазового равновесия для компонентов смеси  $N_2-He-CH_4$  от давления и температуры:  
 - - - гелий; — азот; - · - · метан

равновесна обогащенному гелием газу, выводимому из аппарата. Уменьшение потерь гелия с выводимым конденсатом достигается путем подачи конденсата в отпарные колонны, где производится отпарка из конденсата легколетучих примесей. Степень отпарки зависит от параметров процесса (температуры и давления), а также от состава, количества отпариваемого газа и числа тарелок отпарной колонны. Для определения числа теоретических тарелок в работе [49] приводится следующая зависимость, которая получена из потарельчатого расчета отпарной колонны:

$$n_T = \frac{\lg \frac{A(B-1)+B}{1+BC-C}}{\lg B} - 1. \quad (100)$$

Здесь

$$A = \frac{x_{He}^{\text{нач}} - x_{He}^{\text{кон}}}{x_{He}^{\text{кон}}}; \quad B = \frac{GK_p}{gf}; \quad C = \frac{g}{g-G}, \quad (101)$$

где  $x_{He}^{\text{нач}}$ ,  $x_{He}^{\text{кон}}$  — начальное и конечное содержание гелия в жидкости соответственно;  $G$ ,  $g$  — количество отпаренного газа и стекающей жидкости, кмоль;  $f$  — фугитивность (летучесть) гелия, МПа;  $K_p$  — константа Генри для растворов гелия, МПа.

Уравнение (100) получено для условий постоянства температуры жидкости по высоте колонны. Как показано в работе [49], такое допущение является в достаточной степени правомочным, так как разность температур жидкости между верхней и нижней частями не превышает 5 К, что позволяет вести расчет по средней температуре жидкости.

Значения  $G$  и  $x_{He}^{\text{кон}}$  в уравнениях (101) являются заданными, а  $K_p$  и  $f$  зависят от температуры, давления и состава. Значения  $K_p$  находятся по графикам рис. 50 [53]. На рис. 50, а приведены значения  $K_p$  для растворов гелия в жидком метане и азоте, а на рис. 50, б — в сжиженных азотно-метановых смесях.

Правильность построения технологической схемы газоразделительной установки, в которой производится извлечение гелия, в значительной степени определяет минимальные потери гелия при его растворении в сжиженных фракциях. Содержание гелия, растворенного во фракциях, можно определить по уравнению

$$x_{He} = \frac{f u_{He}}{K_p}, \quad (102)$$

где  $u_{He}$  — молярная доля гелия в газовой фазе.

Для расчета растворимости гелия по уравнению (102) значения  $K_p$  выбираются по графикам рис. 50 исходя из общего давления  $p$  и температуры  $T$  смеси. Летучесть гелия  $f$ , необходимая для расчета  $B$  и  $x_{He}$  по уравнениям (101) и (102), в зависимости от температуры и давления может быть принята по данным табл. 34. Значения летучести чистого гелия, приведенные в табл. 34, были вычислены в работе [93] по уравнению Битти — Бриджмена.

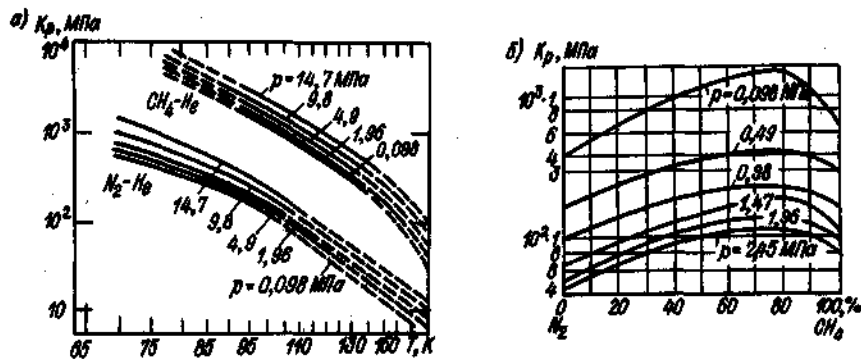


Рис. 50. Коэффициенты Генри: а — для систем  $N_2$ -He и  $CH_4$ -He; б — для растворов He в азотно-метановых смесях

Теоретический анализ, выполненный для отпарной колонны, показал, что ее работа будет наиболее эффективной при выполнении следующих условий [49]: достижении 100%-ной конденсации смеси в прямоточном конденсаторе; работе отпарной колонны при давлении, равном давлению исходного газа; применении тепловой отпарки, при которой достигается наилучшее извлечение растворенного гелия; при минимально возможных потерях гелия в жидкости, применяемых при расчете; наличии оптимального соотношения между числом теоретических тарелок, потерями гелия и количеством отпариваемого газа.

Результаты анализа зависимости  $n_T = f(G, x_{He}^g)$ , выполненные в работе [49] для значений  $x_{He}^g = 0,001 \text{ м}^3/100 \text{ м}^3$  и  $x_{He}^g = 0,0001 \text{ м}^3/100 \text{ м}^3$  исходного газа, представлены на рис. 51. Расчет был проведен на  $100 \text{ м}^3$  жидкости, входящей в отпарную колонну при  $p = 4,0 \text{ МПа}$  и  $T = 179,5 \text{ К}$ , для смеси состава, объемная доля, %: He — 0,06;  $N_2$  — 11,85;  $CH_4$  — 57,45;  $C_2H_6$  — 28,01;  $C_3H_8$  — 2,1;  $C_4H_{10}$  — 0,53.

Анализ кривых  $n_T = f(G)$  при  $x_{He}^g = \text{const}$  позволяет сделать следующие выводы:

Таблица 34  
Летучесть гелия, МПа, в зависимости от температуры и давления

T, K	p, МПа							
	2,53	5,07	7,60	10,13	15,20	20,27	25,33	30,40
60	2,635	5,624	8,927	12,52	21,11	31,56	44,23	59,28
70	2,624	5,553	8,744	12,20	20,21	29,75	40,41	54,16
80	2,604	5,502	8,602	11,96	19,58	28,45	38,52	50,60
90	2,603	5,456	8,491	11,77	19,07	27,48	37,13	47,95
100	2,597	5,431	8,420	11,62	18,69	26,74	35,84	45,99
110	2,591	5,401	8,349	11,51	18,36	26,16	34,82	44,43
120	2,586	5,380	8,299	11,42	18,14	25,67	34,01	43,16
130	2,582	5,360	8,248	11,39	17,92	25,23	33,31	42,05
140	2,579	5,345	8,207	11,26	17,75	24,93	32,72	41,12
150	2,576	5,330	8,177	11,21	17,60	24,64	32,06	40,36
160	2,574	5,320	8,147	11,15	17,46	24,39	31,36	39,87

— увеличение потерь гелия в 10 раз для режима  $x_{He}^g = 0,001 \text{ м}^3$  приводит к сравнительно небольшому уменьшению необходимого числа теоретических тарелок по сравнению с режимом, когда  $x_{He}^g = 0,0001 \text{ м}^3$ ;

— зависимость  $n_T = f(G)$  для каждой кривой  $x_{He}^g = \text{const}$  имеет явно выраженный гиперболический характер, когда уменьшение  $G$  ниже значения  $6,5 \text{ м}^3$  приводит к тому, что  $n_T \rightarrow \infty$ , а увеличение количества отпаренного газа свыше  $11-13 \text{ м}^3$  почти не сказывается на уменьшении числа теоретических тарелок. Это позволяет выбрать оптимальные соотношения между значениями  $G$ ,  $n_T$  и  $x_{He}^g$ .

В отпарной колонне можно производить отпарку и путем подачи в куб колонны острого пара с низким содержанием гелия. Минимальные потери гелия в этом случае будут определяться условием равновесия по гелию между входящим в кубовую часть колонны острым паром и выводимой из куба жидкостью. Однако, как показано в работе [49], потери гелия в этих условиях будут значительнее, чем при чисто тепловой отпарке.

В большинстве случаев содержание гелия в гелиевом концентрате, получаемом после первой стадии разделения природных или попутных гелиесодержащих газов, составляет около 80-90 молярных долей, %. Получение чистого гелия на второй стадии очистки может осуществляться различными путями. Обычно в смеси, разделяемой на второй стадии выделения гелия, кроме двух основных компонентов гелия и азота может находиться и значительное количество водорода, доходящее до нескольких процентов. Содержание этого компонента в смеси зависит от количества водорода в исходном природном газе. Кроме этих компонентов в смеси могут содержаться незначительное количество метана, этана и следы неона, аргона, пропана и двуокиси углерода.

В работе [90] отмечается, что наиболее распространенным способом удаления водорода из газовых смесей является поглощение его окисью меди при температуре 620-770 К. Процесс в реакторах идет в соответствии с уравнением  $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$  и протекает периодически — после восстановления окись меди окисляется кислородом воздуха. При полном превращении 1 кг  $CuO$  связывает 322 л водорода, однако обычно в производственных условиях количество его снижается до 100 л. Для очистки гелиевого концентрата от водорода этот способ применяется в различных вариантах схем обогащения гелиевого концентрата при получении чистого гелия. Также общим для различных вариантов схем является и способ окончательной очистки гелиевого концентрата

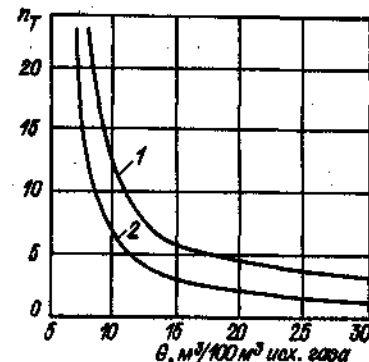


Рис. 51. Зависимость числа теоретических тарелок отпарной колонны от количества отпаренного газа при заданных потерях гелия:

1 —  $x_{He}^g = 0,0001 \text{ м}^3$ ; 2 —  $x_{He}^g = 0,001 \text{ м}^3$

от остатков азота и микропримесей других компонентов, где обычно применяется метод низкотемпературной адсорбции с помощью активированного угля в адсорберах (при давлении до 20–40 МПа), охлажденными жидким азотом, кипятим при атмосферном давлении.

Стоимость очистки гелиевого концентрата для получения чистого гелия составляет всего около 4% от стоимости установки выделения гелиевого концентрата из природного газа [47]. Однако даже в этом случае целесообразно оценить возможность применения различных вариантов схем очистки гелиевого концентрата от примесей на основе их технико-экономического анализа. В работе [47] такое сопоставление проведено для трех вариантов установок очистки гелиевого концентрата, принципиальные схемы которых показаны на рис. 52.

Схема, приведенная на рис. 52, а, получила наибольшее распространение на отечественных и зарубежных заводах для очистки гелиевого концентрата от азота. Она основана на прямой конденсации азота при высоком давлении с последующей очисткой гелия методом низкотемпературной адсорбции на активированном угле. Гелиевый концентрат поступает в блок тонкой очистки гелия при низкой температуре, подогревается в противотоковом теплообменнике 1 и поступает в реактор 2, где очищается от водорода. Очистка в реакторе, так же как и в последующих схемах, производится путем окисления водорода в воду активной окисью меди при высокой температуре. После реактора поток гелиевого концентрата, очищенный от водорода, охлаждается и осушается в пролиновом адсорбере 3; затем этот поток сжимается компрессором 4 до высокого давления — 15–20 МПа и последовательно проходит конденсаторы азота 5 и 6. В первом из них из гелиевого концентрата конденсируется значительное количество азота за счет охлаждения жидким азотом, кипятим под давлением несколько выше атмосферного; во втором происходит дальнейшая очистка от азота, но охлаждение смеси производится азотом, кипятим под вакуумом. Остаточное содержание азота в гелии, выходящем из конденсатора 6, составляет около 1%. Окончательная стадия очистки осуществляется в низкотемпературных адсорберах 7, заполненных активированным углем, которые охлаждаются жидким азотом.

В установке очистки гелиевого концентрата, показанной на рис. 52, б, удаление основного количества азота, содержащегося в гелиевом концентрате, достигается не путем прямой конденсации при высоком давлении, а промывкой гелиевого концентрата жидким углеводородом с последующим вымораживанием примесей углеводородов. На этой схеме поток гелиевого концентрата при среднем давлении и низкой температуре подается в промывную колонну 1, орошаемую жидким метаном, переохлажденным в теплообменнике 3. Для получения жидкого метана, необходимого для промывки, сырьем служит фракция  $CH_4-N_2$ , получаемая в установке выделения гелиевого концентрата. В связи с тем что эта фракция содержит значительное количество азота, она подвергается предварительной отпарке в колонне 2. Полученный в колонне 2 жидкий метан переохлаждается в теплообменнике и подается на верхнюю тарелку промывной колонны. Гелиевый концентрат, выходя-

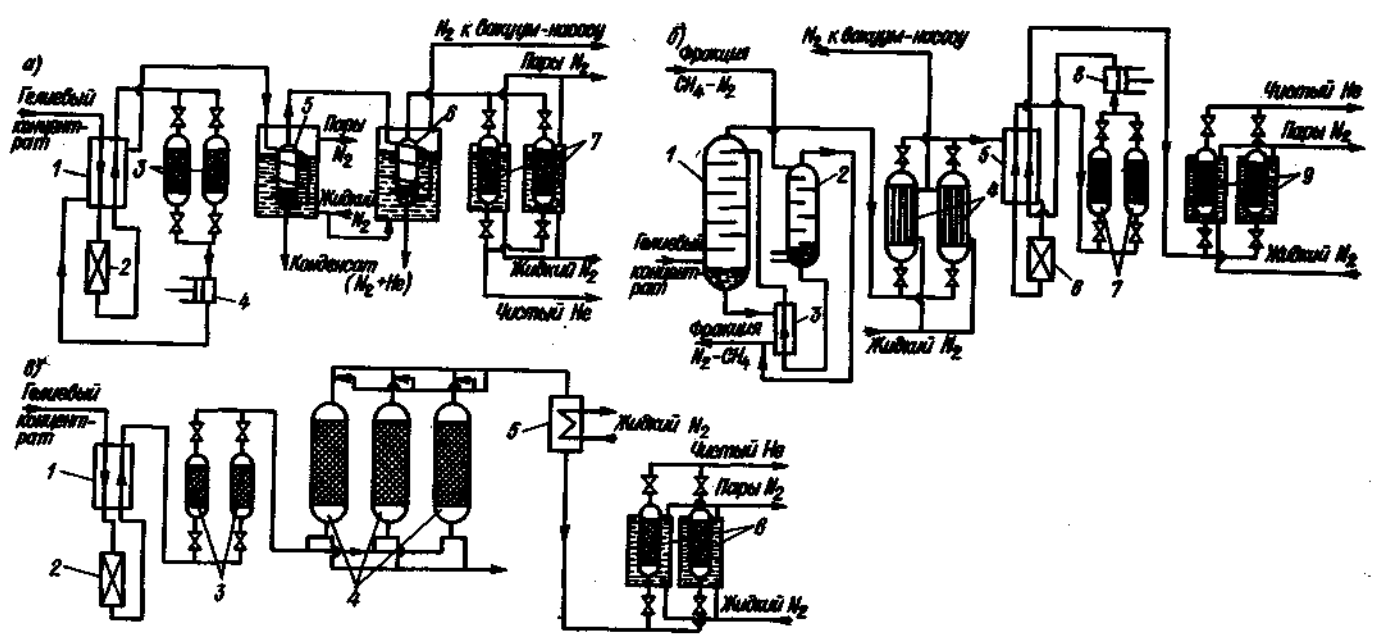


Рис. 52. Принципиальные схемы установок тонкой очистки гелия: а — конденсацией азота при высоком давлении; б — промывкой гелиевого концентрата жидким метаном; в — короткоцикловой адсорбцией

ший из промывной колонны, содержит лишь десятые доли процента азота при содержании метана, достигающем нескольких процентов. Очистка от метана производится в двух попеременно работающих вымораживателях 4, в которых поток гелиевого концентрата охлаждается жидким азотом, кипящим под вакуумом. Дальнейшая очистка смеси от водорода в реакторе 6, от влаги в адсорберах 7 и после сжатия в компрессоре 8 и охлаждения в теплообменнике 5 от остатков азота и углеводородов в адсорберах 9 производится аналогично рассмотренной выше схеме. Для отмывки гелиевого концентрата от азота используют не только жидкий метан, но и жидкий пропан [90].

В отличие от схем, где удаление основного количества азота производилось при криогенных температурах, в схеме, показанной на рис. 52, а, этот процесс осуществляется при обычных температурах. Для этой цели используется изотермическая короткоцикловая адсорбция, при которой процесс адсорбции в аппаратах 4 происходит при высоком давлении, а процесс десорбции — при низком. Процесс состоит из фазы очистки, осуществляемой при среднем давлении, сброса давления и повторного наддува адсорберов чистым гелием. Очистка смеси от водорода, влаги, микропримесей азота и других компонентов производится так же, как и в рассмотренных выше схемах, при прохождении смеси через аппараты 1—3, 5—6.

В работе [47] проведено технико-экономическое сравнение этих схем, позволяющее оценить эффективность каждой из них. В качестве объекта сравнения принята установка тонкой очистки гелия для установки получения гелиевого концентрата, условно перерабатывающей 3 млрд. м<sup>3</sup> природного газа в год. Жидкий азот на данные установки поступает с установки получения жидкого азота. Сводные данные технико-экономического анализа представлены в табл. 35. Данные таблицы показывают, что наиболее экономичной по приведенным затратам является установка, работающая по схеме с короткоцикловой адсорбцией. Снижение приведенных затрат связано со значительным уменьшением расхода на этой установке жидкого азота. Однако по капитальным затратам эта установка на 10—20% превосходит остальные. При работе адсорберов в фазе сброса давления и повторного наддува возникает большое количество газов рециркуляции, составляющее 100% и более по отношению к потоку очищенного гелия. Так как газы рециркуляции возвращаются для повторной переработки в установку получения гелиевого концентрата, это приводит к увеличению объемов оборудования. Кроме того, необходимо иметь в виду, что установка должна быть укомплектована специальной арматурой с очень короткими циклами переключения. Поскольку до настоящего времени такая арматура на установках разделения гелионосных газов не использовалась, окончательные выводы об экономической эффективности такой схемы сделать трудно, так как невозможно достоверно оценить стоимость арматуры и ее надежность.

Схемы, приведенные на рис. 52, а и б, по экономической эффективности приблизительно равноценны. При этом схема с конденсацией азота при высоком давлении более проста в аппаратном оформлении и бо-

Таблица 35

Результаты технико-экономического анализа схем установок тонкой очистки гелия

Сравниваемая величина	Схема установки		
	с конденсацией азота при высоком давлении	с промывкой гелиевого концентрата жидким метаном	с короткоцикловой адсорбцией
Объемный расход жидкого азота, м <sup>3</sup> /ч	700	597,5	120
Затраты мощности, кВт:			
на сжатие гелия	46,8	36,5	21,4
на сжатие газов рециркуляции в азотном цикле	16,7	16,7	61
в азотном цикле	219,4	187,2	37,6
Поверхности теплообмена, м <sup>2</sup> :			
в установке тонкой очистки гелия	39,2	96,2	38,9
в азотном цикле	27,3	27,3	4,7
Металлоемкость аппаратуры, т:			
установки тонкой очистки гелия	17,7	23,1	37,4
азотного цикла	2,2	2,2	0,4
Капиталовложения, тыс. руб.:			
в компрессорное оборудование	39,6	33,7	16,8
в аппаратуру	52,1	64,4	77,4
Эксплуатационные затраты, тыс. руб.:			
в компрессорное оборудование	35,1	29,9	15,0
в аппаратуру	3,3	3,8	4,6
Приведенные затраты, тыс. руб/год	55,6	53,2	40,2
Удельные приведенные затраты на установку тонкой очистки, руб/м <sup>3</sup> чистого He	0,034	0,032	0,026

лее надежна в эксплуатации. Но в связи с тем что в адсорберы тонкой очистки от азота поступает гелий с молярной долей азота до 1—2%, они требуют большего количества жидкого азота по сравнению с низкотемпературными адсорберами в других схемах. Кроме того, адсорберы, применяемые в этой схеме, будут по своим габаритам превосходить адсорберы, используемые в других схемах. В схеме с отмывкой азота жидким метаном расход азота несколько меньше, чем в схеме с конденсацией азота при высоком давлении, и меньше содержание примесей в гелии, поступающем в низкотемпературные адсорберы, но она более сложна по аппаратному оформлению.

## 18. УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕЛИЯ ИЗ БОГАТЫХ ГЕЛИОНОСНЫХ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Одним из примеров подобных установок может быть установка для разделения природного газа, эксплуатирующаяся в Отисе (штат Канзас, США), которая выделяет гелий из природного газа с молярной долей гелия 2%. Состав остальных компонентов, содержащихся в природном газе, приведен в табл. 31, где видно, что в разделяемой смеси значительный объем по сравнению с другими компонентами приходится на долю азота, которого содержится 23,0 молярных долей, %. Поэтому при разделении решались две задачи: одна заключалась в извлечении из смеси

гелия, а другая — в отделении азота от природного газа для повышения его теплотворной способности и снижения транспортных расходов.

Схема установки для извлечения гелия из природного газа [125] показана на рис. 53. Подаче природного газа в криогенный блок предшествует его очистка от  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и влаги. В блоке предварительной очистки (на рис. 53 не показан) природный газ путем промывки моноэтаноламином в адсорбционной колонне очищается от  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  и затем, проходя через абсорберы, освобождается от водяных паров. После этого газ в количестве  $25000 \text{ м}^3/\text{ч}$  при  $p \approx 2 \text{ МПа}$  подается в криогенный блок, где поток газа охлаждается в противоточном теплообменнике 1 продуктами разделения и в испарителе 3 кипящим этиленом до температуры около  $218 \text{ К}$ . Сконденсированные тяжелые углеводороды затем отделяются в сепараторе 4, откуда конденсат направляется в дистилляционную колонну 5 на разделение для получения бензина-сырца (примерно  $30000 \text{ л/сут}$ ). Поток газа из сепаратора 4 охлаждается в теплообменнике 6 до  $144 \text{ К}$ . При этом около  $60\%$  газа сжижается и отделяется в сепараторе 7, расширяется, нагревается и испаряется в противоточных теплообменниках 6, 1. Остаточный газ поступает на дальнейшее охлаждение в конденсатор 8, где охлаждается до  $88 \text{ К}$ . Отделившаяся от этого потока в сепараторе 11 жидкая фаза в основном состоит из азота и метана.

Дальнейшее разделение смеси  $\text{N}_2 - \text{CH}_4$  производится в колонне 9, продуктами которой являются кубовая жидкость, состоящая из метана, и дистиллят — газообразный азот, отводимый из верха колонны. Обогащенный гелием газ из сепаратора 11 подается для дальнейшего обогащения в теплообменник 12, где охлаждается испаряющимся жидким азотом. Поток, выходящий из теплообменника, содержит  $80-85$  мо-

лярных долей, %, гелия. Рассматриваемая схема является одной из немногих, где очистка сырого гелия производится путем отмывки его от азота жидким метаном. Для этой цели в нее включена промывная колонна 13, в которой сырой гелий отмывается с помощью жидкого метана, подаваемого на верхнюю тарелку колонны из куба колонны 9 с помощью насоса 10. Газообразный гелий, выводимый из колонны 13, содержит не более  $2\%$  примесей (в основном это метан и следы  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ ), от которых очищается в переключающихся низкотемпературных адсорберах 14.

При выборе способа очистки сырого гелия для данной установки метод отмывки с помощью жидкого метана сравнивался с системой очистки сырого гелия путем конденсации и низкотемпературной адсорбции. В результате сравнительного анализа предпочтение было отдано методу отмывки жидким метаном [124], так как оказалось, что в этом случае при 24-часовом цикле работы каждого адсорбера требуется около  $1000 \text{ кг}$  активированного угля против  $2000 \text{ кг}$  при втором методе очистки. Полученный в криогенном блоке чистый гелий далее направляется в гелиевый ожижитель (на рис. 53 не показан). Для ожижения гелия используется криогенный цикл с последовательным расширением гелия в двух турбодетандерах. Объемная производительность установки по гелию составляет около  $500 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Другим видом продукции, получаемой на установке, является горючий газ, состоящий в основном из метана и имеющий удельную теплоту сгорания около  $40000 \text{ кДж/м}^3$ , который сжимается компрессором 2 до  $3,6 \text{ МПа}$  и подается в трубопровод. На установке используется несколько криогенных циклов, которые в принципе можно рассматривать как четырехступенчатый каскадный цикл. Пропан, конденсация которого на установке производится с помощью воды при температуре  $303 \text{ К}$ , частично используется для охлаждения природного газа после моноэтаноламиновой очистки в испарителе пропана и конденсации паров воды, где он кипит при  $T = 273 \text{ К}$ , а другая его часть испаряется при более низком давлении при  $T = 233 \text{ К}$ , обеспечивая конденсацию этилена. В свою очередь, этилен, испаряясь, обеспечивает холод для вывода фракции бензина-сырца и охлаждения природного газа, при котором частично конденсируется метан. Последний подвергается дальнейшему охлаждению до  $117 \text{ К}$  и сдросселированный до  $p \approx 0,15 \text{ МПа}$  используется для сжижения азота, сжатого до  $2,5 \text{ МПа}$ . Азот сжимается в компрессоре 16, и после охлаждения в теплообменнике 15 и конденсации в аппарате 8 основной поток жидкого азота подается на верхнюю тарелку колонны 9. Другая часть жидкого азота (на рис. 53 не показано) поступает на охлаждение низкотемпературных адсорберов и в гелиевый сжижитель. Жидкий азот, испаряясь, обеспечивает необходимое охлаждение гелия в гелиевом цикле, охлаждение низкотемпературных адсорберов и природного газа в теплообменниках и понижение температуры промывочного метана.

Один из крупнейших заводов по производству чистого гелия из природного газа, расположенный в районе Кейеса (штат Оклахома, США), может перерабатывать ежедневно до  $1,98 \cdot 10^6 \text{ м}^3$  природного газа.

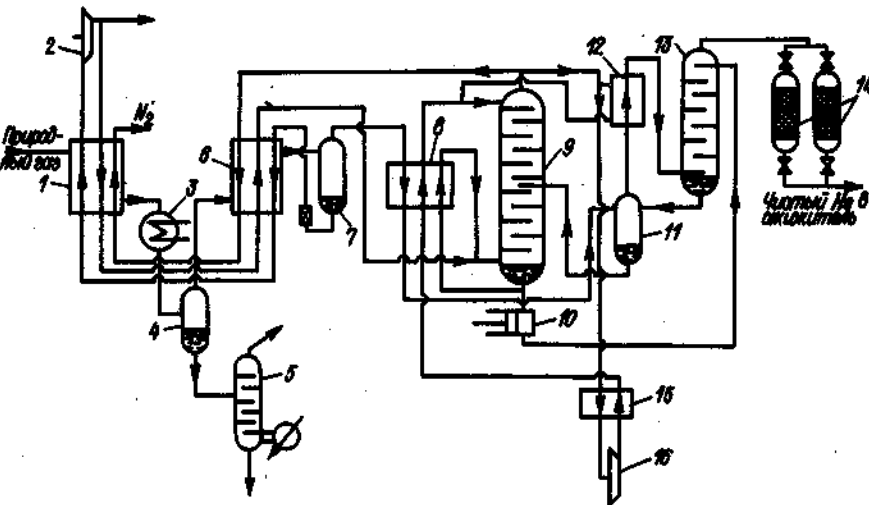


Рис. 53. Схема установки для разделения богатого гелионосного природного газа



Природный газ содержит, молярная доля, %:  $\text{He}$  — до 2,1;  $\text{CH}_4$  — 64,2;  $\text{CO}_2$  — 0,75, а также  $\text{N}_2$ , тяжелые углеводороды и незначительное количество водорода. Перед поступлением в криогенный блок природный газ очищается от  $\text{CO}_2$  в абсорберах раствором, содержащим 15% моноэтаноламина, 76% диэтиленгликоля и 9% воды. При использовании данного метода очистки молярная доля двуокиси углерода в природном газе снижается до 0,005%. Если в перерабатываемом газе кроме  $\text{CO}_2$  содержится и  $\text{H}_2\text{S}$ , то он также поглощается раствором в абсорберах. Затем газ осушается в адсорберах, заполненных синтетическими цеолитами, что обеспечивает получение остаточного количества влаги, соответствующего точке росы около 200 К при  $p = 3,0$  МПа.

Первая стадия разделения очищенного природного газа осуществляется в трех идентичных блоках. Технологическая схема такого блока, приведенная в работе [111], показана на рис. 54. Из блока предварительной очистки газ поступает в криогенный блок при  $p = 3,0$  МПа и охлаждается в теплообменнике 1 до 222 К, что сопровождается конденсацией тяжелых углеводородов. Последние отделяются в сепараторе 2, дросселируются до  $p \approx 1,31$  МПа и присоединяются к обратному потоку, проходящему через теплообменник 1. После отделения конденсата в сепараторе 2 поток газа вновь подается в теплообменник 1, где охлаждается до температуры 116 К, при этом около 94% газа конденсируется. Парожидкостная смесь дросселируется до  $p = 1,4$  МПа, и образовавшийся конденсат отделяется в сепараторе 3. Газовая фаза, образовавшаяся после дросселирования, содержит, молярная доля, %:  $\text{He}$  — 35;  $\text{N}_2$  — 54;  $\text{CH}_4$  — 11, а также около 0,1  $\text{H}_2$  и следы неона.

Дополнительное обогащение газовой фазы гелием производится в трубном пространстве дефлегматора 4, в межтрубном пространстве которого кипит жидкий азот. Газовая смесь, выводимая из дефлегматора 4, представляет собой сырой гелий, содержащий, молярная доля, %:  $\text{He}$  — 79;  $\text{N}_2$  — 20,8;  $\text{H}_2$  — 0,1 и углеводороды около 0,1. Эта смесь при температуре 88 К поступает в теплообменник 1 для охлаждения природного газа и под давлением 0,38–1,21 МПа выводится из установки. Необходимое количество жидкого азота, используемого в дефлегматоре 4 и для покрытия холодопотерь в установке, получают в азотном циркуляционном цикле. Газообразный азот, сжатый в компрессоре до  $p = 4,14$  МПа, охлаждается в теплообменнике 8 до 178 К, после чего часть его последовательно расширяется в двух турбодетандерах 7 и после смешения с потоком газообразного азота, выходящего из сепаратора 5, направляется в теплообменник 6 для охлаждения второго потока сжатого азота. Этот поток азота после охлаждения в теплообменнике 6 дросселируется в отделитель жидкости 5, откуда жидкий азот подается в дефлегматор 4. Поток газообразного азота низкого давления после прохождения через теплообменники 6 и 8, в которых он подогревается до температуры, близкой к температуре окружающей среды, поступает в азотный компрессор.

В схеме установки, показанной на рис. 53, при получении сырого гелия использовался метод прямоточной конденсации, который осуществлялся в несколько стадий охлаждения, и в конце каждой из них про-

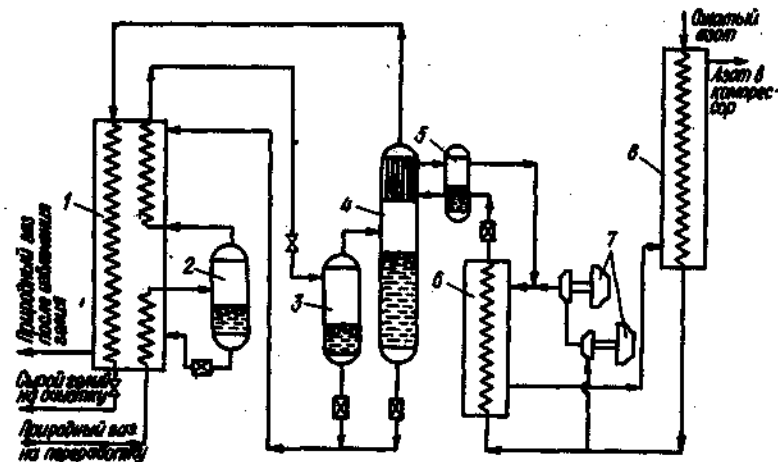


Рис. 54. Схема установки для получения сырого гелия

извлеклось отделение образовавшейся жидкой фазы в сепараторах. В рассматриваемой схеме извлечения сырого гелия наряду с прямоточной конденсацией на последней ступени получения сырого гелия применен метод противоточной конденсации.

Схема установки для очистки сырого гелия, получаемого в основном криогенном блоке, показана на рис. 55. Перед подачей в низкотемпературную установку тонкой очистки сырой гелий предварительно очищается от водорода. Очистка осуществляется методом каталитического гидрирования, в ходе которого молярная доля водорода в сыром гелии снижается с 0,1 до 0,01%. Очищенный от водорода и осушенный от вла-

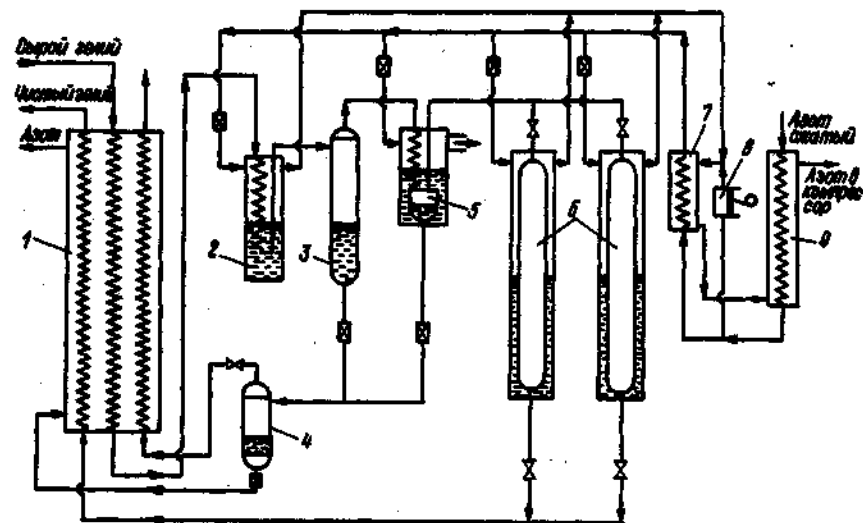


Рис. 55. Схема установки для очистки сырого гелия

ги сырой гелий сжимается в компрессоре до 19,0 МПа и поступает на охлаждение в теплообменники 1 и 2, где его температура понижается до 77 К, что сопровождается конденсацией основной части находящегося в нем азота и остатков углеводородов. Образовавшийся конденсат отделяется в сепараторе 3, а газовая фаза поступает на дальнейшее охлаждение в конденсатор 5.

В газовой фазе молярная доля He равна 98,2%; кроме того, она включает 1,8%  $N_2$ , 0,004%  $H_2$  и следы неона. В конденсаторе 5 этот поток охлаждается до 66 К азотом, кипящим под давлением 0,0221 МПа. При повторной сепарации жидкости получается газовая фаза с молярной долей He, равной 99,5%,  $N_2$  — около 0,5%,  $H_2$  — 0,001% и со следами неона. Эту смесь пропускают через один из двух переключающихся адсорберов 6, заполненных активированным углем и охлаждаемых жидким азотом. После очистки в адсорберах молярная доля гелия составляет 99,995%.

Жидкая фаза, которая отделяется в сепараторе 3 и конденсаторе 5, состоит в основном из азота с примесью растворенного гелия. Для уменьшения потерь гелия при его извлечении эти два жидкостных потока дросселируются в сепаратор 4, в котором давление составляет 0,35 МПа. Образующаяся газовая фаза с молярной долей гелия 37% и азота 63% из сепаратора 4 возвращается через теплообменник 1 на рецикл, смешиваясь с потоком сырого гелия перед компрессором. Это позволяет свести к минимуму потери гелия. Степень извлечения гелия на данной установке составляет около 91%. Жидкая фаза с молярной долей азота 99,9% и гелия 0,1% из сепаратора 4 дросселируется в теплообменник 1, пройдя который и подогревшись до температуры, близкой к температуре окружающей среды, частично используется для восполнения потерь азота в криогенном цикле.

Необходимое количество жидкого азота ожижают в азотном криогенном цикле. Сухой азот сжимается в компрессоре до  $p = 4,14$  МПа и охлаждается в теплообменнике 9 до 173 К обратным потоком азота низкого давления. Затем около 80% сжатого азота расширяется в поршневом детандере 8, а оставшаяся часть охлаждается в теплообменнике 7 детандерным потоком азота до 90 К и дросселируется до давления, близкого к атмосферному, снабжая жидким азотом аппараты 2, 5 и 6. Испарившийся из этих аппаратов азот смешивается с детандерным потоком азота и поступает на охлаждение сжатого азота в теплообменники 7 и 9.

### 19. УСТАНОВКИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ГЕЛИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ СО СРЕДНИМ СОДЕРЖАНИЕМ В НИХ ГЕЛИЯ

В настоящее время Польша находится в числе стран, проводящих широкие исследования по изысканию и использованию различных видов углеводородных топлив, которые можно было бы применить для удовлетворения быстрорастущих потребностей страны в электроэнергии.

Месторождения природных газов, открытые и разрабатываемые на территории Польши, можно подразделить на два категории. Первая категория включает газ, богатый метаном и другими углеводородами. Газы, относящиеся к этой категории, можно использовать непосредственно в качестве топлива. Вторая категория включает газы, которые имеют высокое содержание азота, колеблющееся от 35 до 75 молярных долей, %. Газы этой категории относятся к так называемым «бедным» газам.

Некоторые из месторождений «бедного» газа содержат в своем составе гелий. Максимальная молярная доля гелия составляет 0,4%. Это значительно ниже, чем в большинстве месторождений США, но выше любого из месторождений Европы. В работах [119, 127] отмечается, что «бедный» газ целесообразно использовать для коммунальных целей без предварительного обогащения только в тех случаях, когда он транспортируется на расстояние менее 150 км, а в случае промышленных потреблений расстояние для транспортировки не должно превышать 200 км. В связи с тем что среднее расстояние от месторождений «бедного» газа до основных промышленных районов в Польше составляет около 200—250 км, экономически целесообразно производить обогащение «бедного» газа путем удаления инертных примесей с последующим транспортом его к местам потребления. При этом повышается теплота сгорания газа, уменьшается диаметр магистральных трубопроводов или при том же диаметре увеличивается объем транспортируемого газа и уменьшается потребность в компрессорах и потребляемой ими мощности.

На рис. 56 приведена технологическая схема установки для извлечения гелия из природного газа, использующаяся на одном из газоперерабатывающих заводов ПНР [23, 119, 127]. Проектная мощность такого завода составляет по поступающему газу около 3,5 млн.  $m^3$ /сут. Перерабатываемый газ содержит, молярная доля, %: He — 0,4;  $H_2$  —  $1 \cdot 10^{-2}$ ;  $N_2$  — 42,75;  $CH_4$  — 56,01;  $C_2H_6$  — 0,44;  $C_3H_8$  — 0,02;  $C_4H_{10}$  — 0,01;  $C_5+$  — 0,06;  $CO_2$  — 0,3; сернистых соединений —  $6 \cdot 10^{-4}$ . Неочищенный природный газ поступает на установку под сравнительно высоким давлением (около 5,5 МПа) и при температуре 278—288 К.

Предварительное разделение природного газа осуществляется в три стадии. Первая стадия включает в себя моноэтаноламинную очистку от  $CO_2$  и  $H_2S$ . Природный газ подается в абсорбер 1, орошаемый регенерированным МЭА раствором, который абсорбирует основное количество двуокиси углерода и сероводорода, содержащихся в исходном газе. Остаточную двуокись углерода и сероводород удаляют на второй стадии очистки адсорбцией на синтетических цеолитах в адсорберах 2. Одновременно в адсорберах 2 из природного газа поглощается влага. Третья стадия — окончательная очистка природного газа от примесей, имеющих высокую температуру затвердевания и кристаллизации, завершается в адсорбере 3, заполненном активированным углем, с помощью которого адсорбируются тяжелые углеводороды. Далее «бедный» газ при сверхкритическом давлении поступает в криогенный блок, где охлаждается в пластинчато-ребристых теплообменниках 4 до 160 К

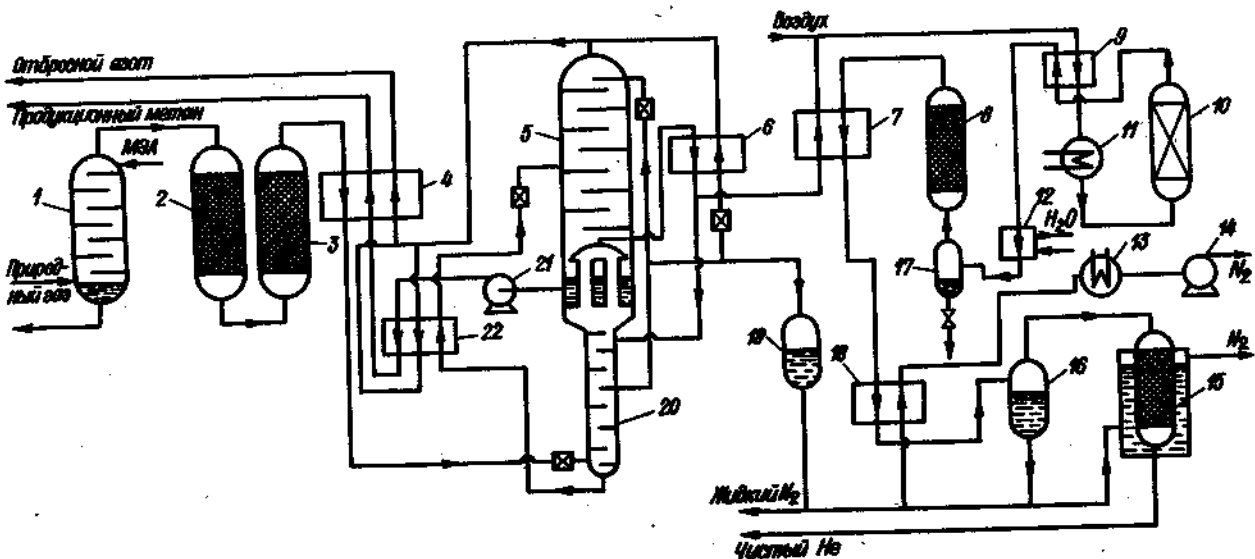


Рис. 56. Схема установки для обогащения природного газа с одновременным извлечением гелия

обратными потоками метана и азота, а затем дросселируется до давления 2,6 МПа, и двухфазная смесь поступает в кубовую часть нижней колонны 20.

В качестве дистилляционной колонны для разделения смеси  $N_2$  -  $CH_4$  и выделения гелия использована колонна двухтарной ректификации, аналогичная колоннам, применяемым для разделения воздуха. В нижней колонне происходит предварительное разделение смеси  $CH_4$  -  $N_2$ , и первая ступень обогащения гелия. Процесс ректификации в нижней колонне приводит к образованию в верхней части трубопровода конденсатора-испарителя пара, состоящего в основном из гелия и азота с молярной долей гелия приблизительно 10%. Дальнейшее охлаждение этой смеси с обогащением до 88% гелия и с конденсацией значительной части азота происходит в конденсаторе 6. Сконденсированный азот с незначительным количеством растворенного гелия возвращается в колонну 20, что позволяет уменьшить потери гелия при разделении. Метановая фракция из куба нижней колонны после прохождения через переохладитель 22 подается для окончательного разделения в верхнюю колонну 5, дросселируясь приблизительно в средней части этой колонны. Жидкий азот, отводящийся из верхней части нижней колонны, распределяется на три потока. Основной поток дросселируется на верхнюю тарелку колонны низкого давления 5, обеспечивая уплотнительную часть этой колонны необходимым количеством флегмы, второй поток направляется в конденсатор 6 для охлаждения смеси  $N_2$  -  $He$  и конденсации из этой смеси основного количества азота, и третий поток поступает в сборник жидкого азота 19. Продукционный метан, отводимый в жидком виде из межтрубного пространства конденсатора-испарителя 22, с помощью жидкостного насоса 21 подается в переохладитель 22, а затем в теплообменник 4, где испаряется и подогрывается до температуры, близкой к температуре окружающей среды. Состав продукционного метана и других продуктов разделения, выходящих из установки, приведен в табл. 36.

Сырой гелий, выходящий из конденсатора 6, кроме азота содержит в качестве примеси водород, который содержится в исходном газе. Поэтому последующие стадии очистки гелия заключаются в удалении из смеси  $N_2$  -  $H_2$  -  $He$  водорода и азота. Для удаления водорода сырой гелий подогривают в теплообменнике 7, затем к нему добавляют некоторое количество воздуха и смесь подогривают в аппаратах 9 и 11 до 420 К, далее направляют ее в реактор 10. В реакторе, где процесс идет в присутствии платинового катализатора, водород выделяет, связывая его с кислородом, содержащимся в добавленном воздухе. При прохождении сырого гелия через реактор молярная доля водорода в нем уменьшается от 2% до значения менее  $2 \cdot 10^{-4}\%$ . Перед окончательной очисткой сырого гелия от азота гелий дополнительно очищается от капельной влаги во влагоотделителе 17, сконденсировавшийся после охлаждения в аппаратах 9 и 12, а затем в адсорбере 8, заполненном цеолитом, удаляется остаточное количество  $H_2O$  и  $CO_2$ . Окончательная стадия очистки, на которой происходит практически полное удаление азота, производится в аппаратах 18 и 15. В первом из них осуществляют-

Состав и основные параметры природного газа и продуктов его разделения

Потоки	Молярная доля компонента, %					Агрегатное состояние	Объемный расход,* тыс. м <sup>3</sup> /сут	Давление, МПа	Теплота сгорания, МДж/м <sup>3</sup>
	He	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>				
Исходный газ	0,40 58,85	42,75	56,02	0,53	0,30	Газ	3483	5,35–5,7	21,5
Производственный метан	—	4,00	95,09	0,91	—	»	2045	2,2	36,5
Отбросной азот	0,09 52	98,95	0,96	—	—	»	1405	0,103	—
Гелий	100 100	—	—	—	—	Жидкость	12	0,117	—

\* При T = 273 К и p = 0,101 МПа.

ся конденсация значительного количества азота, содержащегося в сыром гелии. На этой стадии очистки с последующим отделением образовавшегося конденсата в сепараторе 16 за счет охлаждения сырого гелия жидким азотом, кипящим при давлении ниже атмосферного, молярная доля азота в смеси N<sub>2</sub> — He снижается до 1,5%. Пары N<sub>2</sub> из теплообменника 18 после прожожения через подогреватель 13 откачиваются вакуум-насосом 14. Полное удаление примесей завершается в низкотемпературном адсорбере 15. Полученный чистый гелий затем подается на установку ожужения гелия.

Одной из крупнейших в мире является установка, эксплуатирующаяся в Либереале (штат Канзас, США), которая перерабатывает около 10<sup>6</sup> м<sup>3</sup>/ч природного газа, поступающего из двух различных месторождений, расположенных в штатах Канзас и Техас. Газы этих месторождений соответственно содержат, молярная доля, %: He — 0,4 и 0,45; N<sub>2</sub> — 14,65 и 9,38; CH<sub>4</sub> — 72,89 и 79,44; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> — 6,27 и 6,78; C<sub>3</sub> + — 5,74 и 4,00 [125].

По сравнению с газовой смесью, разделиваемой на установку, показанной на рис. 55, эта смесь отличается значительным содержанием тяжелых углеводородов от этана и выше. Кроме того, в ней значительно больше метана, а в общей сложности на долю углеводородов приходится от 85 до 90 молярных долей, %.

Сжатый в турбокомпрессоре до 4,5 МПа природный газ охлаждается в холодильнике обратными потоками продуктов разделения, выходящих из криогенного блока, до температуры 283 К и осушается в алюмогелевых адсорберах. Несмотря на то, что молярная доля двуокиси углерода в исходном газе достигает 0,2%, специальная очистка от CO<sub>2</sub> не производится, так как процесс разделения ведется таким образом, что она растворяется в жидком метане.

После осушки природный газ поступает в криогенный блок, принявшая схема которого приведена на рис. 57. В криогенном блоке поток газа предварительно охлаждается в теплообменнике 1 продуктами разделения и затем в теплообменнике 2 кипящим пропаном до температуры 228 К. Процесс охлаждения сопровождается конденсацией тяжелых углеводородов от пентана и выше, которые отделяются в сепараторе 3. Тяжелые углеводороды, выходящие из сепаратора в количестве 3220 л/мин, направляются затем на отдельную установку для переработки на пропан, бутан и легкие фракции, что способствует повышению технико-экономической эффективности всей установки. Дальнейшее охлаждение газовой фазы, отводной из сепаратора 3, производится в теплообменнике 5 и метановом теплообменнике 4. При охлаждении природного газа в теплообменнике 4 испаряющийся метаном температура газа понижается до 172 К и до 95% исходного газа сжижается. При этом в образовавшемся конденсате растворяется до 45% гелия, содержащегося в исходном газе. Отпарка гелия производится в отпарной колонне 6, в верхней части которой подается образовавшийся конденсат. Жидкость, собирающаяся в кубе колонны, содержит не более 0,001% молярной доли гелия. В отпарной колонне 6 производится предварительное разделение исходной смеси с получением газовой фракции, от-

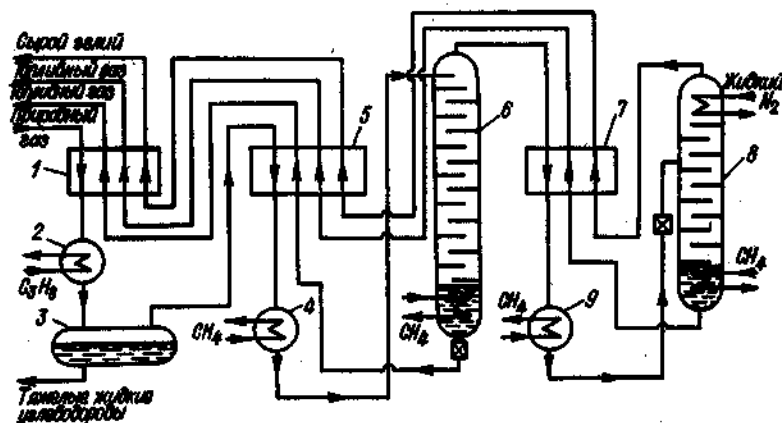


Рис. 57. Принципиальная схема криогенного блока для извлечения гелиевого концентрата из природного газа со средним содержанием гелия

водимой из верхней части колонны при  $p \approx 4,0$  МПа, которая содержит до 3% молярной доли гелия. Кроме гелия эта фракция содержит в своем составе азот и метан. В теплообменниках 7 и 9 эта фракция охлаждается до 152 К, что приводит к образованию конденсата и обогащению гелием газовой фазы. Газожидкостная смесь, выходящая из метанового теплообменника 9, через дроссель подается в среднюю часть второй отпарной колонны 8. В исчерпывающей части этой колонны производится отпарка гелия из стекающего конденсата, а в концентрационной части происходит дальнейшее обогащение паровой фазы гелием.

Значительное обогащение гелием паровой фазы достигается тем, что в ее верхней части поддерживается температура около 100 К за счет охлаждения дефлегматора жидким азотом, который кипит в межтрубном пространстве. Дистиллятом колонны 8 является производственный сырой гелий с молярной долей гелия 65–70%, остальное — азот. Производственный сырой гелий, отводимый из верхней части колонны 8, последовательно подогревается в теплообменниках 7, 5, 1 и после сжатия в компрессоре по трубопроводу направляется в подземное хранилище для последующего использования. Подогрев куба отпарных колонн 6 и 8 производится газообразным метаном под давлением; сконденсированный метан затем используется для охлаждения прямого потока в метановых теплообменниках 4 и 9. Для получения необходимого количества холода в схеме применяются пропановое охлаждение, метановый цикл и цикл жидкого азота в каскаде метанового цикла.

За счет холода продуктов разделения и жидкой фракции, дросселируемой из куба колонны 6, обеспечивается охлаждение и конденсация практически всего потока газа, подаваемого на разделение. На установке извлекается до 95% гелия, содержащегося в природном газе, что дает возможность получать до 164 тыс. м<sup>3</sup> сырого гелия в сутки.

## 29. УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕЛИЯ ИЗ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА

Кроме природных газов другим источником промышленной добычи гелия являются попутные нефтяные газы, которые могут содержать в своем составе некоторое количество гелия. Одновременное извлечение гелия при криогенном разделении попутных нефтяных газов приводит к повышению технико-экономической эффективности процесса, что сопровождается снижением себестоимости продуктов, получаемых при разделении газовой смеси.

В работе [85] приводится описание одной из схем таких установок. Эта установка является конечным узлом общей технологической схемы газобензинового завода. Перерабатываемый газ содержит, объемная доля, %: He — 0,06; N<sub>2</sub> — 11,85; CH<sub>4</sub> — 57,45; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> — 28,01; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> — 2,10; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> — 0,53. Весь процесс извлечения гелия на этой установке от начальной стадии до стадии получения чистого гелия можно разделить на четыре ступени: полная конденсация исходной смеси в прямоточных конденсаторах и отпарка в первой отпарной колонне (обогащение с 0,06 до 0,54% гелия); вторичная полная конденсация и отпарка во второй отпарной колонне (обогащение до 5% гелия); получение гелиевого концентрата в противоточном конденсаторе (обогащение до 87%); получение чистого гелия в блоке тонкой очистки путем конденсации азота при высоком давлении с последующей очисткой гелия методом низкотемпературной адсорбции.

Исходная смесь поступает на установку для извлечения гелия, схема которой показана на рис. 58, из ректификационной колонны цеха отбензинивания при температуре 251 К и давлении 4,0 МПа и распределяется на три потока. Большой поток, составляющий 82% от всего количества исходной смеси, последовательно охлаждается в теплообменнике 1 до 233 К и конденсаторах 2 и 3 до 183 К. Незначительное количество смеси, составляющее около 4,5%, охлаждается до 183 К и конденсируется в конденсаторе 4. Наконец, третий поток в количестве 13,5% используется для подвода необходимого количества тепла к кубу первой отпарной колонны 7. Для этой цели данный поток направляется в межтрубное пространство испарителя 6, где конденсируется и охлаждается до 191 К. Поток, выходящий из испарителя 6, затем подается в нижнюю часть конденсатора 3, где смешивается с основным количеством смеси, проходящей через этот аппарат.

Дополнительное охлаждение исходного газа до 180 К и его полная конденсация осуществляются в конденсаторе 5, откуда поток направляется в первую отпарную колонну 7. Отпаренный в первой колонне поток составляет 11% от количества газа, поступающего на установку. Этот поток, отбираемый из верхней части колонны 7, направляется в конденсатор 8, где охлаждается обратными потоками до 153 К и полностью конденсируется. Аппарат 8 является конденсатором прямоточного типа, который выполнен в виде витого трехсекционного теплообменника. В межтрубном пространстве конденсируется прямой поток, а в трубах кипят три обратных потока; два из них кипят при  $p =$

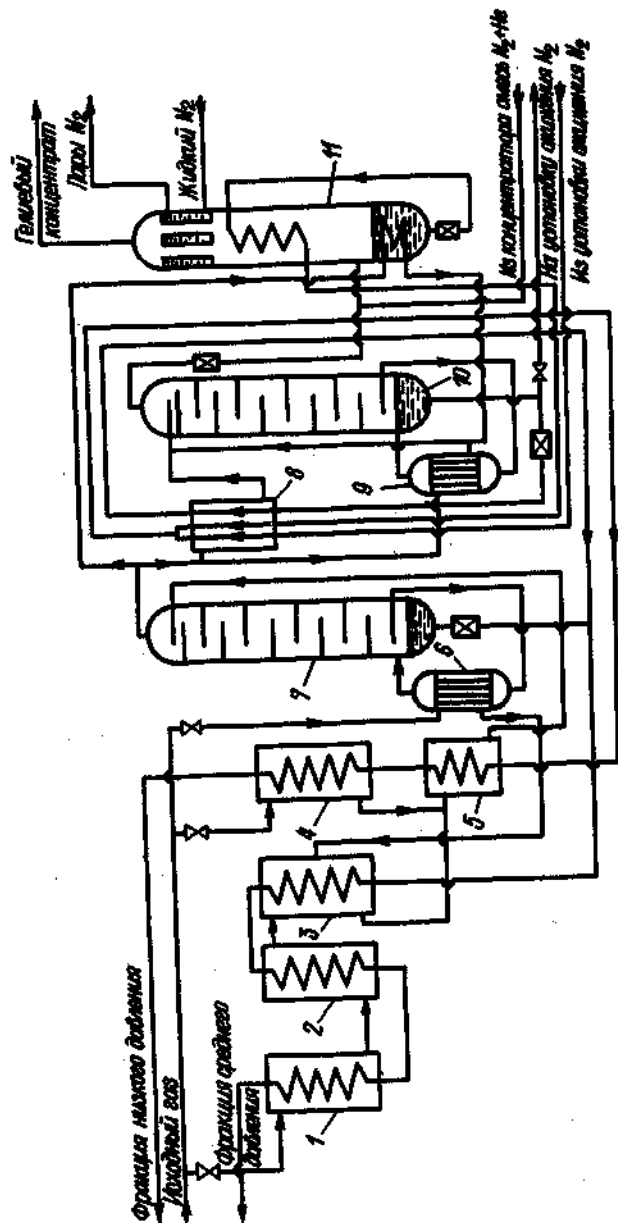


Рис. 58. Схема установки для извлечения гелия из попутного нефтяного газа

$= 0,294$  МПа и один — при  $p = 2,55$  МПа. Конденсат, выводимый из аппарата 8, затем направляется во вторую отпарную колонну 10. Отпаренный газ, выводимый из верхней части второй отпарной колонны, содержит около 5% гелия и составляет 1,2% от количества исходного газа. Этот поток дросселируется до  $p = 1,47$  МПа и направляется для дальнейшего обогащения в противоточный конденсатор 11, в его нижней секции в качестве хладагента используется кубовая жидкость, которая дросселируется до 0,294 МПа и кипит внутри трубок змеевика, а в верхней секции, представляющей собой теплообменник кожухотрубного типа в межтрубном пространстве, кипит азот при давлении несколько выше атмосферного. Конденсат, образующийся в верхней и нижней секциях, собирается в кубе колонны, где с целью уменьшения потерь гелия производится отпарка путем подвода тепла от части отпаренного газа, направляемого в змеевик куба из первой отпарной колонны. В нижней секции противоточного конденсатора 11 поднимающиеся пары обогащаются гелием до 28,5%, а в верхней — до 87%.

Конденсат, отбираемый из куба противоточного конденсатора 11, подогревшись в нижней секции этого аппарата, затем последовательно подогревается в конденсаторах 8, 5 и 4. После прохождения через конденсатор 8 к этому потоку присоединяется второй поток, который параллельно проходил через вторую секцию конденсатора 8. Этот поток подается в конденсатор 8 из установки ожижения азота, куда он отбирался в виде части конденсата второй отпарной колонны после дросселирования до 0,294 МПа. Остальная часть конденсата, выводимого из куба колонны 10, так же как и конденсат, выводимый из куба колонны 7, дросселируется до 2,55 МПа и используется для охлаждения прямых потоков в аппаратах 8, 3, 2 и 1.

Гелиевый концентрат, выводимый из противоточного конденсатора 11, проходит дальнейшую очистку в блоке тонкой очистки гелия, схема которого аналогична схеме, показанной на рис. 52, а.

## Глава VI

### РАЗДЕЛЕНИЕ ОТДУВОЧНЫХ ГАЗОВ АММИАЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

#### 21. СОСТАВ ОТДУВОЧНЫХ ГАЗОВ

В азотоводородной смеси, поступающей в агрегат синтеза аммиака, могут содержаться инертные примеси (аргон, метан, криптон, ксенон, гелий). Содержание этих примесей в смеси зависит от исходного сырья для получения азотоводородной смеси, методов получения водорода и очистки водорода или азотоводородной смеси. При получении азотоводородной смеси методом парокислородной каталитической конверсии природного газа, которая осуществляется с использованием кислорода или воздуха, обогащенного кислородом, аргон, содержащийся в них, неизбежно попадает в азотоводородную смесь. При наличии в природном

газе гелия последний также окажется в виде примеси в азотоводородной смеси. Воздух является источником попадания аргона в синтез-газ при его производстве из нефти или природного газа методом бескислородной каталитической конверсии в трубных печах и в ряде других методов получения азотоводородной смеси. В зависимости от применяемого метода очистки азотоводородной смеси содержание в ней инертных примесей может довольно сильно различаться. Так, при медно-аммиачной очистке остаточная молярная доля аргона составляет около 0,4%, в то время как при очистке азотоводородной смеси промывкой жидким азотом аргона содержится не более  $1 \cdot 10^{-2}\%$ .

Для поддержания в агрегате синтеза на определенном уровне содержания инертных примесей (при наличии их в свежем газе) часть циркуляционного газа после первой сепарации жидкого аммиака постоянно выдувается (так называемые газы постоянной продувки). Кроме того, при дросселировании жидкого аммиака из конденсационной колонны в сборник жидкости, когда давление снижается с 32 МПа до 2,0–2,5 МПа, из жидкого аммиака выделяются растворенные в нем газы ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ , Ar, He). Эти газы, обычно называемые танковыми, кроме того, содержат молярную долю  $NH_3$  до 30–50% и могут с успехом использоваться для извлечения из них Ar, Kr, Xe и He. Одновременно с этим может быть организовано получение из них азота и водорода с целью возврата этих компонентов в процесс синтеза аммиака. В настоящее время в ряде стран успешно эксплуатируются установки, в которых разделение отдувочных газов осуществляется с помощью криогенной техники. Если учесть, что при производстве 1 т аммиака образуется около  $200 \text{ м}^3$  продувочных газов [16], то при крупнотоннажном производстве аммиака, которое в настоящее время имеет место на большинстве химических комбинатов и азототуковых заводов, где массовая производительность отдельных агрегатов составляет 1,2–1,5 тыс. т/сут, имеется реальная возможность организации промышленного производства аргона, криптона, ксенона и гелия из отдувочных газов. По мнению авторов работы [24], к 1990 г. до 30% аргона будет производиться из отдувочных газов аммиачных производств.

## 22. УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АРГОНА ИЗ ОТДУВОЧНЫХ ГАЗОВ СИНТЕЗА АММИАКА

Обычно содержание аргона в отдувочных газах в несколько раз превосходит его содержание в атмосферном воздухе. В числе других компонентов, входящих в эти газы, находятся водород, азот и метан. Преобладающими компонентами в смеси являются водород и азот, причем на долю водорода приходится около или более половины объема всей смеси. Эти составляющие в смеси содержатся и после предварительной очистки, в ходе которой из смеси удаляются аммиак и водяные пары.

Данные экспериментального исследования фазового равновесия продувочных газов цикла синтеза аммиака приведены в табл. 37 [89]. Измерения были проведены для семи изотерм в области температур 65–110 К. Концентрация водорода в обеих фазах определялась по раз-

Таблица 37

Равновесные составы жидкости и пара продувочных газов

T, К	P, МПа	Объемная доля компонента в составе фазы, %							
		Паровой				Жидкой			
		Ar	$N_2$	$CH_4$	$H_2$	Ar	$N_2$	$CH_4$	$H_2$
65	3,04	0,06	1,15	—	98,79	11,40	55,92	30,69	2,06
	5,98	0,09	1,52	0,03	98,36	11,07	53,05	30,38	5,50
70	3,04	0,12	1,94	0,02	97,92	10,41	49,53	38,16	1,90
	4,02	0,11	1,86	0,03	98,00	10,48	49,72	37,35	2,45
	5,98	0,14	2,14	0,04	97,68	10,37	48,90	37,89	2,84
77,5	3,04	0,27	3,94	0,07	95,72	10,49	48,38	39,56	1,58
	4,02	0,25	3,65	0,08	96,02	10,47	47,90	39,20	2,43
	5,98	0,29	3,83	0,11	95,77	10,28	48,02	37,28	4,42
83	3,04	0,51	6,42	0,24	92,83	10,76	45,56	39,40	4,28
	4,02	0,47	5,89	0,19	93,45	10,44	46,84	40,24	2,48
	5,98	0,49	5,85	0,28	93,38	10,37	44,98	37,74	6,96
	7,94	0,51	5,84	0,31	93,35	10,00	44,90	38,70	6,40
	8,47	0,54	6,00	0,32	93,14	9,91	44,68	38,10	7,30
90	3,04	0,93	10,03	0,47	88,60	10,65	43,36	43,27	2,73
	4,02	0,85	9,12	0,45	89,58	10,60	43,18	42,55	3,68
	5,98	0,80	8,38	0,48	90,34	10,21	42,62	40,85	6,32
100	3,04	1,98	15,95	1,46	80,61	10,62	36,78	51,31	1,29
	4,02	1,79	14,64	1,47	82,10	10,61	38,57	45,76	5,06
	5,98	1,57	13,13	1,40	83,91	10,24	38,25	42,65	8,70
110	3,04	3,27	20,32	3,98	72,44	9,41	25,48	62,39	2,72
	4,02	3,01	19,13	3,57	74,29	9,73	28,85	53,14	8,24
	5,98	2,61	17,65	3,43	76,31	9,79	32,37	48,64	9,20

ности. Анализ данных табл. 37 показывает, что даже при использовании метода фракционированной конденсации можно добиться значительно обогащения газовой фазы водородом и вернуть в цикл синтеза аммиака водород с незначительным содержанием аргона и метана.

На рис. 59 показана схема установки для низкотемпературного разделения отдувочных газов [90], предназначенной для получения около  $300 \text{ м}^3/\text{ч}$  аргона с молярной долей 99,95%, что составляет приблизительно  $2 \cdot 10^6 \text{ м}^3$  аргона в год. Продувочные газы после предварительной очистки от аммиака и влаги при  $p = 7,95 \text{ МПа}$  охлаждаются в противоточных теплообменниках 1–6 до 135 К отходящими продуктами разделения. При охлаждении до этой температуры смесь частично конденсируется. Парожидкостная смесь дросселируется до  $p = 1,08 \text{ МПа}$  и подается в первую ректификационную колонну 7. В верхней части колонны расположен конденсатор-испаритель, в межтрубном пространстве которого кипит жидкий азот. Между конденсатором-испарителем

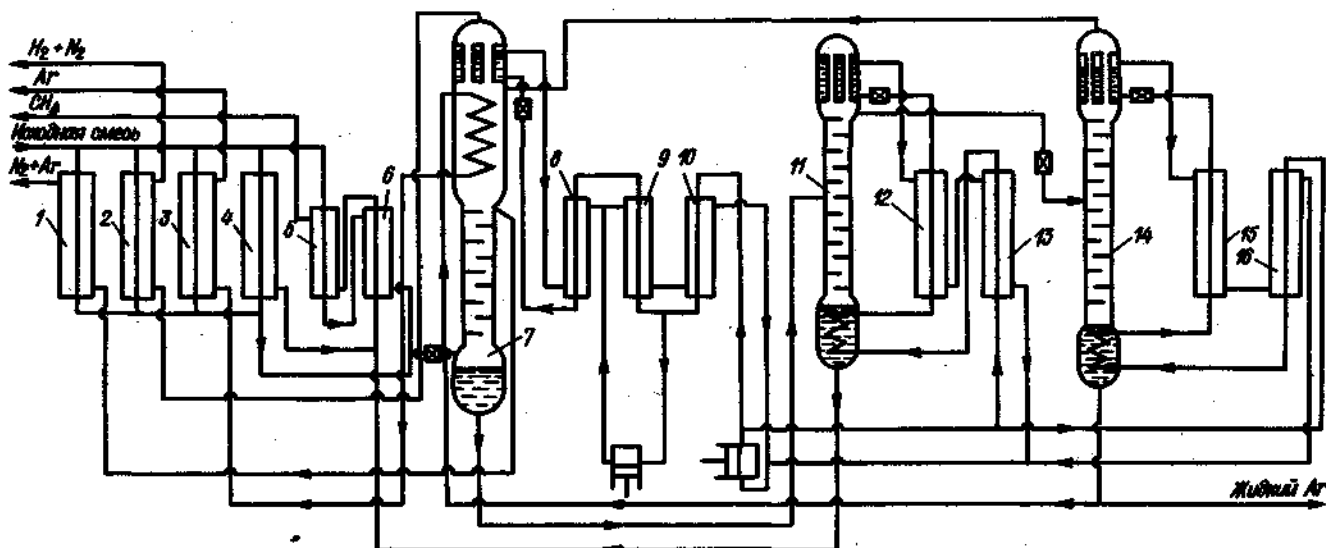


Рис. 59. Схема установки для низкотемпературного разделения отдувочных газов

и ректификационными тарелками располагается эжектик, который, так же как и конденсатор-испаритель, служит для охлаждения и частичной конденсации паров, поднимающихся с верхней тарелки колонны 7. Охлаждение эжектика осуществляется кипящим жидким аргоном, который подается в него из колонны 14. Из верхней части отводится азотоводородная смесь, в которой содержание азота составляет около 13%. Этот поток подогревается в теплообменнике 2 и может быть снова использован в процессе синтеза аммиака. Жидкость, собиравшаяся в кубе колонны 7, содержит почти весь аргон, который находится в отдувочных газах, а также метан и азот. Разделение этого потока с выделением метана осуществляется в колонне 11. Кубовая жидкость колонны 11, состоящая на 95% из метана, отводится из колонны в теплообменники 5 и 6, где газифицируется и подогревается до температуры, близкой к температуре окружающей среды. Отводимая из верхней части колонны жидкость содержит 60% Ar, остальное — азот и 0,01—0,001% CH<sub>4</sub>. Разделение жидкой азотоводородной смеси осуществляется в ректификационной колонне 14. В кубе колонны собирается жидкий аргон, а из ее верхней части отводится азот с небольшой примесью аргона. Одна часть жидкого аргона, отводимого из куба колонны 14, направляется в эжектик колонны 7, а затем подогревается в теплообменнике 3 и с помощью мембранного компрессора закачивается в баллоны, а другая сливается в емкость для хранения жидкого аргона, откуда насосом закачивается в теплообменник-газификатор, а из него в основной. Получение холодопотерь, имеющий место на установке, в основном производится с помощью азотного циркуляционного пилла. Азот циркуляционного пилла сжимается компрессором до  $p = (5,0 + 5,5)$  МПа, делится на три потока. Один поток после охлаждения в теплообменнике 10 делится на две части; одна часть расширяется в поршневом детандере и соединяется с обратным потоком азота низкого давления на входе в теплообменник 9, а другая последовательно охлаждается в теплообменниках 9 и 8 и затем дросселируется до давления, близкого к атмосферному, в межтрубное пространство конденсатора-испарителя колонны 7. Два других потока азота после охлаждения в теплообменниках 13 и 16 используются для подогрева необходимого количества тела в кубовой жидкости в колоннах 11 и 14. Проходившие эжектики, расположенные в кубовых частях колонн 11 и 14, эти потоки дополнительно охлаждаются в теплообменниках 12 и 15 соответственно и дросселируются в межтрубное пространство конденсаторов-испарителей этих колонн. Пары азота, выходящие из межтрубного пространства конденсаторов-испарителей колонн 7, 11 и 14, подогрываются в азотных теплообменниках 8, 10, 12, 13, 15 и 16 и поступают во всасывающую линию азотного компрессора. Часть холодопотерь компенсируется за счет дросселирования перерабатываемого газа, который подается в установку под давлением 7,95 МПа.

Другим примером установки, предназначенной для извлечения аргона, может служить установка [138], схема которой показана на рис. 60. На этой установке получают жидкий аргон с молярной долей не менее 99,99% из отдувочных газов, содержащих следующие компоненты, мо-



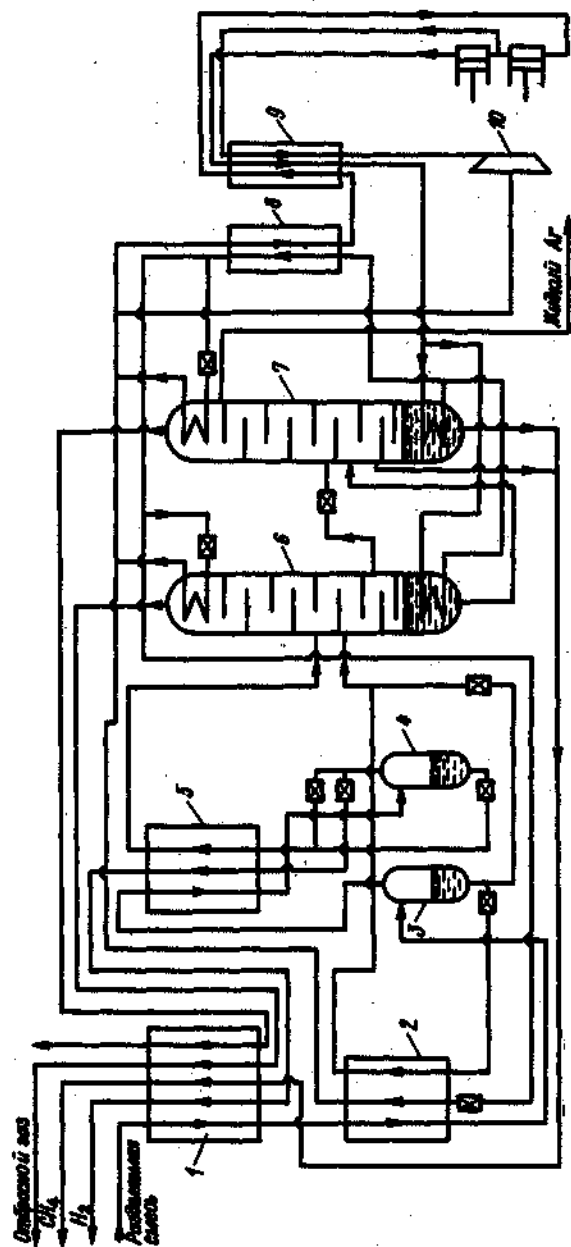


Рис. 60. Схема установки для извлечения аргона из отдувочных газов цикла синтеза аммиака

лярная доля, %;  $H_2$  — 64,8;  $N_2$  — 21,5;  $Ar$  — 3,8;  $CH_4$  — 9,9. Как было показано выше, при разделении подобных смесей, используя метод фракционированной конденсации, можно выделить почти весь водород, причем содержание водорода в газовой фракции может быть довольно высоким. Этот принцип и был использован в данной схеме на стадии выделения из отдувочных газов водорода. Отдувочные газы после предварительной очистки от  $NH_3$  и осушки поступают в криогенный блок и охлаждаются до 93 К в теплообменниках 1 и 2.

Находящиеся в смеси аргон, метан и частично азот конденсируются, и конденсат отделяется в сепараторе 3. Дополнительное охлаждение газового потока, выводимого из сепаратора 3, производится в теплообменнике 5, где он охлаждается до 73 К; при этом конденсируются значительное количество азота и остаточное количество аргона и метана. Газовая фаза отводится из сепаратора 4, куда парожидкостная смесь поступает после теплообменника 5, с молярной долей  $H_2$  более 96%. После дросселирования полученный водород подогревается в теплообменниках 5 и 1 и возвращается в цикл синтеза аммиака. Конденсат, отводимый из сепараторов 3 и 4, дросселируется до более низкого давления и в виде двух потоков подается в колонну 6. Один поток непосредственно подается в среднюю часть колонны 6, а другой направляется туда после прохождения через теплообменник 2. Третьим потоком, направляемым в это же сечение колонны, является конденсат, отводимый из сепаратора 4, который поступает туда после подогрева и частичного испарения в теплообменнике 5.

Разделение конденсата, состоящего из азота, аргона, метана с незначительным количеством растворившегося в жидкости водорода, производится как в схеме установки, показанной на рис. 59. Ректификационная колонна 6 предназначена для отделения азота, который отводится из верхней части колонны и после прохождения через теплообменник 1 выводится из криогенного блока. Получение необходимого количества жидкого азота для охлаждения конденсаторов ректификационных колонн 6 и 7 производится с помощью азотного циркуляционного цикла двух давлений с использованием на низком давлении для расширения азота турбодетандера. Как и в схеме, приведенной на рис. 59, «теплые» потоки азота используются для подвода тепла к кубовой жидкости колонн 6 и 7.

Ряд других схем установок для разделения отдувочных газов синтеза аммиака и установок для разделения окислуглеродной фракции, получаемой при промывке конвертированного газа жидким азотом с целью извлечения из нее аргона, рассмотрен в работе [16].

### 23. УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕЛИЯ ИЗ ОТДУВОЧНЫХ ГАЗОВ АММИАЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Если содержание гелия в природных газах незначительно и нецелесообразно производить из них его выделение, то при использовании этих газов в качестве сырья для получения исходных продуктов производства аммиака и метанола в них попадает гелий, находящийся

в природном газе. В этом случае гелий накапливается как инертный компонент в циркулирующих продуктах синтеза аммиака. Отдувочные или продувочные газы, которые выводятся из процесса синтеза с целью уменьшения содержания инертных примесей в циркулирующем газе, могут быть использованы в качестве сырья для извлечения гелия.

Процесс разделения смеси, подаваемой в установку, включает в себя следующие стадии [141]:

- низкотемпературная адсорбция для удаления азота;
- разделение смеси в колонне с целью ее обогащения гелием;
- очистка смеси от водорода методом каталитического гидрирования;
- осушка гелия;
- низкотемпературная адсорбция при  $T = 70$  К для удаления следов азота и аргона;
- низкотемпературная адсорбция при  $T = 40$  К для удаления следов неона и водорода.

Разделяемая смесь поступает на установку выделения гелия (рис. 61) с молярным расходом 200 кмоль/ч при давлении 5,0 МПа. Перед этим она охлаждается в конденсаторе-испарителе (на схеме не показан), в межтрубном пространстве которого под вакуумом кипит жидкий азот. Охлаждение азотом, кипящим под вакуумом, позволяет понизить

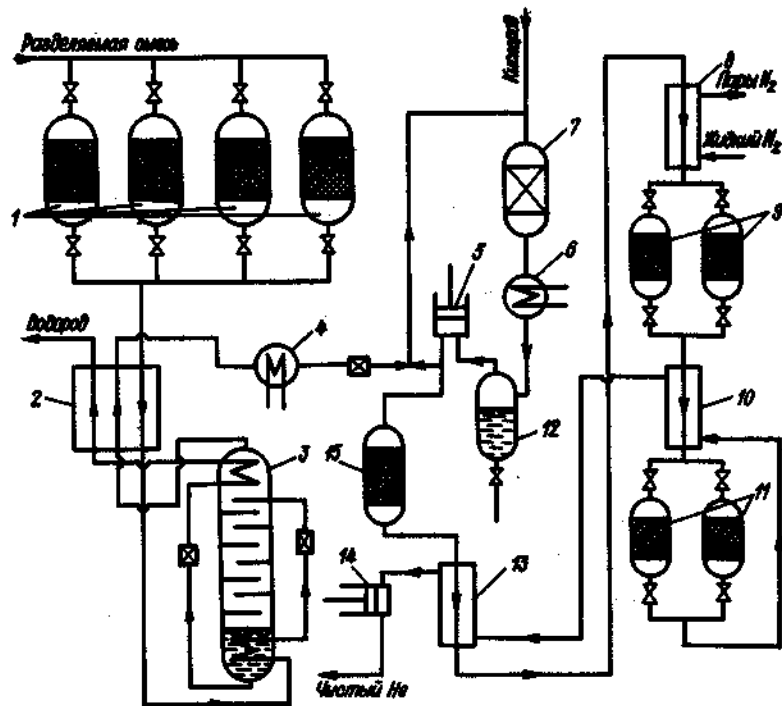


Рис. 61. Схема установки для извлечения гелия из отдувочных газов аммиачных производств

температуру потока до 65 К и добиться минимально возможного содержания азота в смеси при  $p = 5,0$  МПа. На входе в криогенный блок смесь имеет следующий состав, молярная доля, %: He — 0,8;  $N_2$  — 2,2 и  $H_2$  — 97,0. При  $p = 5,0$  МПа и  $T = 65$  К разделяемая смесь поступает в один из силикагелевых адсорберов 1. В них при температуре около 70 К производится адсорбция из смеси азота. Для обеспечения более устойчивой работы установки в схеме предусмотрены четыре адсорбера, которые работают периодически. Регенерация адсорбента производится при температуре около 140 К. Содержание азота в гелиево-водородной смеси на выходе из адсорберов ниже  $0,5 \cdot 10^{-4}$ %. Выходящая из адсорберов смесь  $H_2$  — He затем охлаждается в теплообменнике 2 до температуры около 35 К и в змеевике куба колонны 3 — дополнительно до 33 К. Жидкость, выходящая из змеевика, дросселируется до 1,0 МПа и подается в колонну 3.

Обогащенный гелием верхний продукт в количестве 3,2 кмоль/ч отводится из колонны 3 и последовательно подогревается в теплообменнике 2 и подогревателе 4. Затем давление этого потока понижается до 0,2 МПа, и он смешивается с потоком рециркулирующего гелия. Это дает возможность повысить молярную долю водорода в смеси до 2%. Такое разбавление гелиевой фракции чистым гелием делается для того, чтобы температура в реакторе 7 при каталитической очистке гелия от водорода не возросла выше предельных значений. Перед подачей смеси в реактор в нее добавляется необходимое количество кислорода. После охлаждения потока, выходящего из реактора, в холодильнике 6 капельная влага отделяется от гелия во влагоотделителе 12 и поток поджимается в газодувке 5 с тем, чтобы компенсировать потери давления рециркуляционного гелия в контуре очистки гелия от водорода.

Производственный гелий затем поступает на очистку от остатков  $H_2O$ ,  $N_2$ , Ar,  $O_2$ ,  $H_2$  и Ne. Вначале адсорбируют влагу при температуре окружающей среды в цеолитовом блоке осушки 15. Далее поток гелия охлаждается в противоточном теплообменнике 13 и в теплообменнике 8 кипящим жидким азотом до температуры около 65 К. В адсорберах 9, заполненных силикагелем, при  $T \approx 70$  К производится очистка гелия от аргона, азота и кислорода. Следующий этап очистки состоит в адсорбции из потока гелия остаточного количества водорода и неона при  $T = 40$  К в адсорберах 11, в которых в качестве адсорбента применяется активированный уголь. Регенерация адсорбента в адсорберах 9 и 11 производится путем его подогрева с последующей откачкой вакуум-насосом до  $p \approx 0,02$  МПа.

Производственный гелий, содержащий не более  $10 \cdot 10^{-4}$  % примесей, последовательно подогревается в теплообменниках 10 и 13, после чего сжимается поршневым компрессором 14 и подается в баллоны.

Содержание гелия в дистилляте, отводимом из верхней части колонны, определяется условиями равновесия системы  $H_2$  — He. Из рис. 62, где показана зависимость давление — состав пара для смеси  $H_2$  — He, видно, что при  $p = 1,0$  МПа концентрация гелия в смеси может существенно меняться с температурой. Отвод тепла в конденсаторе колонны производится с помощью кипящего жидкого водорода, который из куба

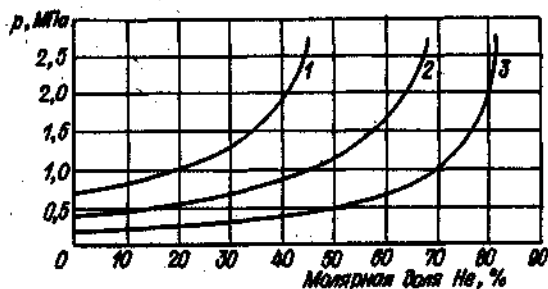


Рис. 62. Изотермы смеси  $H_2$ -He для паровой фазы:  
1 -  $T = 29$  К; 2 -  $T = 26$  К; 3 -  $T = 23$  К

колонны дросселируется в конденсатор. При дросселировании давление снижается с 1,0 до 0,25 МПа, при этом температура жидкого водорода понижается с 31 до 24 К. Это позволяет охладить смесь  $H_2$ -He в верхней части колонны до 26 К и добиться ее обогащения гелием до 50 молярных долей, %.

Количество холода, необходимое для компенсации холодопотерь, обеспечивается потоком водорода, удельная холодопроизводительность которого определяется изотермическим эффектом дросселирования при  $T = 65$  К (температура разделяемой смеси на входе в установку) между давлениями 5,0 и 0,25 МПа. Такая установка, построенная фирмой «Линде АГ» (ФРГ), успешно эксплуатируется и имеет степень извлечения гелия более 90%.

Другим примером установки для разделения продувочных газов может служить установка, разработанная фирмой «Линде Эйсмашинен» (ФРГ), схема которой показана на рис. 63 [110]. Эта установка имеет производительность 100 тыс.  $m^3/ч$  и позволяет из продувочных газов с молярной долей He 0,4%, поступающих с завода синтеза аммиака, получать до 300 тыс.  $m^3$  гелия в год.

Продувочный газ, предварительно очищенный от  $NH_3$  и  $H_2O$  и охлажденный до 80 К при давлении 4,5 МПа, поступает в криогенный блок выделения гелиевого концентрата. Разделяемая смесь охлаждается в теплообменнике 2 за счет холода обратного потока водорода и дополнительно охлаждается в конденсаторе 1 жидким азотом, кипящим под вакуумом. При этом температура разделяемой смеси понижается до 67 К и из нее выпадают в конденсат метан, аргон и азот, которые собираются в нижней части конденсатора и выводятся из криогенного блока. Несконденсировавшиеся газы, состоящие в основном из водорода и содержащие гелий, а также незначительное количество азота и неона, выводятся из конденсатора, подогреваются в теплообменнике 2 и дросселируются до давления 0,7 МПа.

Дальнейшее охлаждение газовой смеси до 30 К производится в регенераторах 10, насадка которых выполнена из свинцовых пластин. Аргон и азот практически полностью вымерзают на насадке регенератора, и содержание азота в смеси, выходящей из регенератора после охлажде-

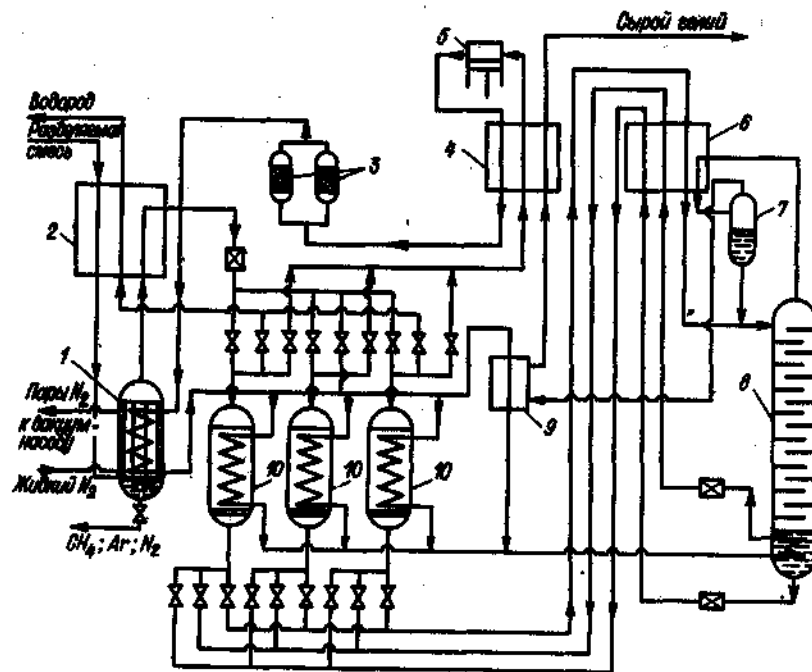


Рис. 63. Схема установки для получения сырого гелия, разработанной фирмой «Линде Эйсмашинен»

ния, не превышает  $1 \cdot 10^{-4}$ %. Поток, выходящий из регенераторов, далее охлаждается в теплообменнике 6, где происходит частичная конденсация водорода, и парожидкостная смесь поступает на разделение в колонну 8. Верхний продукт колонны поступает в теплообменник 6, где охлаждается до 23 К, что сопровождается конденсацией части водорода.

Отделение конденсата осуществляется в сепараторе 7, из которого жидкая фракция, содержащая растворенный в жидком водороде гелий, направляется в разделительную колонну 8, а паровая фаза, состоящая приблизительно из 60% гелия и 40% водорода, последовательно подогревается в теплообменниках 9 и 4 и направляется в установку тонкой очистки гелия. Кубовая жидкость (жидкий  $H_2$ ) отводится через дроссель в теплообменник 6, где испаряется, и образующиеся пары направляются в регенераторы 10. Этот поток в период холодного дутья охлаждает насадку регенератора и сублимирует азот с поверхности насадки. После регенераторов водород, частично загрязненный азотом, подогревается в теплообменнике 2 и возвращается в цикл синтеза аммиака.

Компенсация холодопотерь на установке производится за счет включения в схему установки водородного криогенного цикла высокого давления. Циркуляционный водород сжимается в компрессоре 5 до давления 8-14 МПа, охлаждается в теплообменнике 4, очищается от следов азота в низкотемпературных адсорберах 3 и охлаждается до 67 К жид-

ким азотом в конденсаторе 1. Дальнейшее охлаждение циркуляционного водорода осуществляется в змеевиках регенератора 10 и теплообменнике 9 с последующей конденсацией в змеевике куба колонны 8. Полученная жидкость дросселируется и испаряется в теплообменнике 6, после чего газообразный  $N_2$  направляется на охлаждение насылки регенератора. Пройдя через насылку регенератора, поток циркуляционного водорода подогревается в теплообменнике 4 и поступает во всасывающую линию компрессора 5.

#### 24. УСТАНОВКИ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ОТДУВНЫХ ГАЗОВ ЦИКЛА СИНТЕЗА АММИАКА

Отдувные газы являются ценным сырьем и могут быть использованы для комплексного извлечения содержащихся в них компонентов. В этом случае извлекаемые азот и водород могут направляться снова в процесс синтеза аммиака, аргон и гелий являются целевыми продуктами разделения, а получаемый при разделении метан либо используется в качестве сырья в процессе конверсии, либо применяется как топливный газ.

На рис. 64 показана схема криогенного блока одной из таких установок [10], которая предназначена для одновременного извлечения из отдувных газов гелия и аргона. При содержании гелия в природном газе около 4-10% и расходе газа для установки синтеза аммиака около 100 000 м<sup>3</sup>/ч (соответственно 2000 т/сут  $NH_3$ ) на ней из отдувных газов установка синтез аммиака извлекается около 300 000 м<sup>3</sup>/год гелия. Газовая смесь, очищенная от  $NH_3$  и  $H_2O$ , поступает при давлении приблизительно 4,5 МПа в теплообменник 1, где охлаждается выходящими из установки продуктами разделения до 85 К и частично конденсируется. Образовавшийся конденсат, состоящий из компонентов с более высокой температурой кипения (азота, аргона и метана), отделяется в сепараторе 2 и направляется на разделение в колонну 18. Отходящая из сепаратора газовая фаза направляется на дополнительную очистку в промывную колонну 3, где промывается жидким метаном. В результате промывки поток, уходящий из верхней части колонны, содержит промывной водород, гелия и незначительного количества неона около 1% метана. Во избежание выпадения метана в твердом виде в аппаратах, где осуществляется разделение этой смеси, он удаляется в низкотемпературных адсорберах 4. Далее этот поток, очищенный от метана, охлаждается в теплообменнике 5 до 85 К испаряющимся жидким азотом. Дальнейшее охлаждение этой смеси и ее обогащение гелием производится в узле разделения смеси  $N_2$  - He, принцип построения которого во многом повторяет те, которые использованы в аналогичном узле схемы, показанной на рис. 63.

Смесь  $N_2$  - He охлаждается до 33 К в теплообменнике 6 и змеевике 7 куба колонны 8, дросселируется, при этом давление потока снижается до 0,9 МПа и подается на верхнюю тарелку раздельной колонны 8. Верхний продукт колонны 8 охлаждается в теплообменнике 9 до 25 К, что сопровождается конденсацией из него части водорода, и подается в сепаратор 10, откуда жидкая фаза, содержащая незначительное коли-

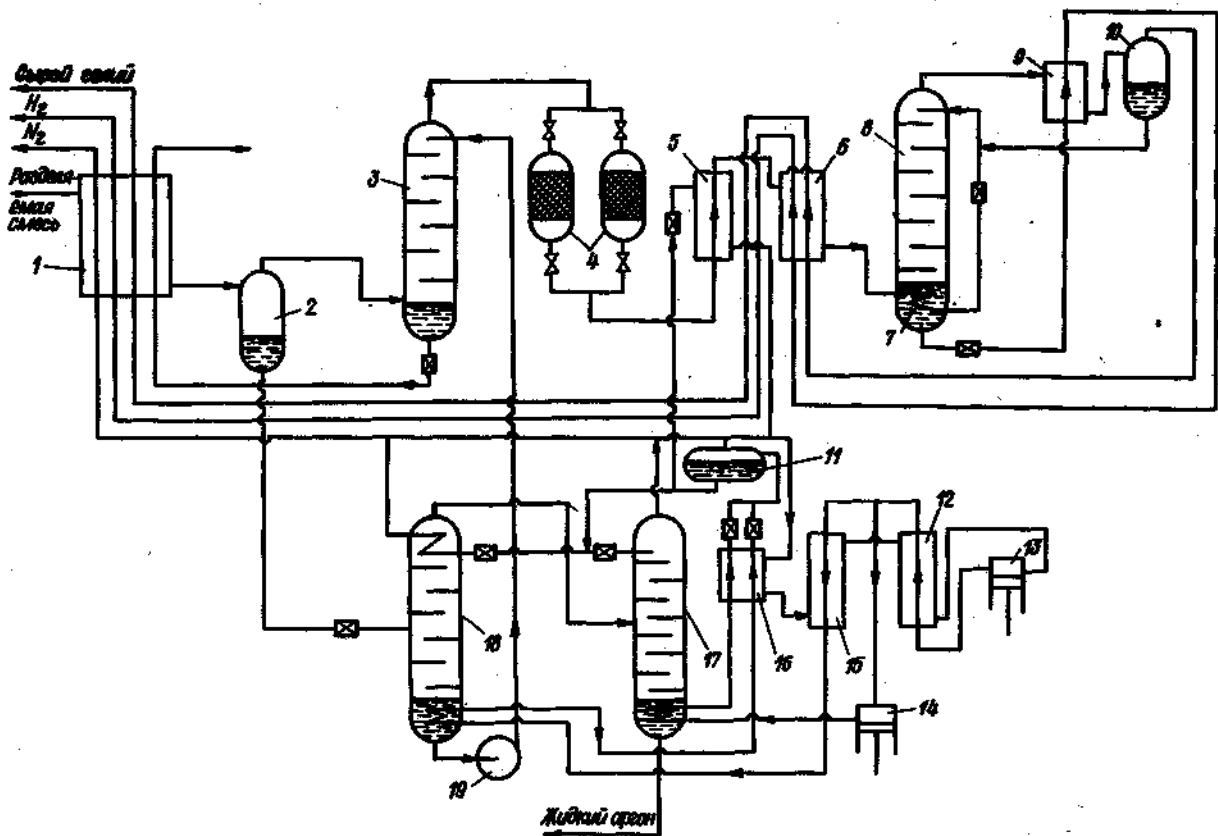


Рис. 64. Схема установки для одновременного получения гелия и аргона из отдувных газов цикла синтеза аммиака

чество растворенного гелия, возвращается в колонну 8, а паровая фаза (сырой гелий), состоящая из 50% He и 50% N<sub>2</sub>, поступает в теплообменник 6. В дальнейшем поток сырого гелия последовательно подогревается в теплообменниках 6 и 1 и подается на установку тонкой очистки гелия. Нижним продуктом колонны 8 является жидкий водород, который дросселируется до низкого давления, испаряется и последовательно подогревается в теплообменниках 9, 6 и 1. Отводимый из теплообменника 1 газообразный водород снова возвращается в цикл синтеза аммиака. Часть этого водорода может быть использована для регенерации адсорберов 4, что приводит к незначительному загрязнению его метаном.

Разделение потока жидкости, выходящей из сепаратора 2 и состоящей из азота, аргона и метана, производится в узле выделения аргона и осушается почти так же, как в схеме, показанных на рис. 59 и 60. В колонне 18 происходит отделение метана, который затем из куба колонны с помощью насоса жидкого метана 19 подается в колонну 3 на промывку смеси N<sub>2</sub> - He. Верхний продукт колонны 18 - смесь Ar - N<sub>2</sub> - поступает на дальнейшее разделение, в результате которого получают аргон и азот, в колонну 17. Жидкий аргон высокой чистоты из куба колонны выводится как готовый продукт, а газообразный азот, отводимый из верхней части колонны, разделяется на две части. Одна часть в виде продукционного азота после подогрева в теплообменнике 1 выводится из установки, а другая используется в качестве рабочего вещества в криогенном циркуляционном цикле. Циркуляционный азот сжимается компрессором 13 от  $p \approx 0,11$  МПа до 19,5 МПа, и после охлаждения в теплообменнике 12 часть азота расширяется в поршневом детандере 14 до 0,7 МПа, после чего конденсируется в змеевике куба колонны 17 и переохлаждается в теплообменнике 16. Другая часть азота последовательно охлаждается в теплообменниках 12 и 15, конденсируется в змеевике куба колонны 18 и переохлаждается в теплообменнике 16. Оба эти потока затем дросселируются до давления, близкого к атмосферному, и подаются в сборник жидкого азота 11. Из сборника часть жидкого N<sub>2</sub> поступает в конденсатор-испаритель колонны 18, другая часть используется в качестве флегмы, обеспечивая процесс ректификации в колонне для разделения смеси Ar - N<sub>2</sub>, и третий поток идет на охлаждение смеси N<sub>2</sub> - He в теплообменник 5.

В отличие от схемы на рис. 63 в данной установке нет регенераторов, водородного компрессора высокого давления и вакуум-насосов для откачки паров N<sub>2</sub>, однако в нее включены колонна промывки жидким метаном и низкотемпературные адсорберы. В обеих схемах необходимо получать очень чистый водород, который отводится из куба колонны для разделения смеси N<sub>2</sub> - He, так как этот поток используется для регенерации адсорберов или, как это имеет место в схеме на рис. 63, для очистки регенераторов. Молярная доля водорода для осуществления этих процессов должна составлять 98-99%. Холододотери криогенного блока компенсируются за счет холодопроизводительности азотного цикла в сочетании с холодом, получаемым за счет дроссель-эффекта азотной и метановой фракций.

## Глава VII

### УСТАНОВКИ ДЛЯ КРИОГЕННОЙ ОЧИСТКИ И РАЗДЕЛЕНИЯ РЯДА ДРУГИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

#### 25. УСТАНОВКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО УДАЛЕНИЯ АЗОТА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Преимущества природного газа как топлива по сравнению с углем, продуктами переработки нефти и другими видами топлива заключаются в высокой эффективности и чистоте. Эти преимущества привели к интенсивному росту его применения [145]. Наличие значительного дефицита природного газа заставляет обращать внимание на месторождения природного газа, содержащие значительное количество азота. Помимо азота некоторые из этих месторождений в своем составе содержат также гелий. Так, одно из основных месторождений природного газа Западной Европы, находящееся на территории Голландии, содержит молярных долей азота свыше 14%. Анализ большого числа месторождений природных газов Западной Канады показал, что около 25% из них имеют молярную долю углеводородов менее 90%, а молярная доля азота во многих природных газах находится между 8 и 75%. Если такие сорта природного газа не используются непосредственно в качестве сырья для электростанций, расположенных вблизи месторождения, то перед подачей их в трубопровод они подлежат обогащению с целью удаления из них азота и повышения теплоты сгорания.

При этом экономически выгодным является метод криогенной очистки природного газа от азота. Экономическая эффективность этого процесса может быть повышена, если одновременно с удалением азота производится и извлечение гелия из природного газа.

Покрытие холодопотерь на таких установках может быть осуществлено за счет дросселирования отдельных фракций и извлечения азота, включения турбодетандера на потоке извлекаемого азота для включения в схему установки дополнительного криогенного цикла.

Рассмотрим одну из установок для криогенной очистки природного газа, получаемого из месторождения вблизи Гронингена (Голландия), с целью удаления из него азота и одновременного извлечения гелия, которая эксплуатируется на заводах фирмы «Газ де Франс» (Франция) [72, 140].

Состав природного газа, поступающего на разделение, его параметры и параметры основных потоков, получаемых при разделении, приведены в табл. 38.

В установке (рис. 65) после предварительной очистки от тяжелых углеводородов природный газ осушается в блоке осушки 1, заполненном активной окисью алюминия, и поступает в криогенный блок. Содержание влаги в газе после осушки менее  $1 \cdot 10^{-4}\%$ . В криогенном блоке поток природного газа охлаждается в противоточных алюминиевых пластинчатых теплообменниках 2 за счет холода фракций, полученных

1970z

Состав и основные параметры природного газа и продуктов его разделения

Потоки	Молярная доля компонента, %							Объемный расход, * м <sup>3</sup> /ч	Давление, МПа
	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4+</sub>	CO <sub>2</sub>	He		
Природный газ после осушки	14,30	81,15	2,90	0,40	0,30	0,90	0,05	65000	4,12
Фракция среднего давления	2,16	90,70	4,60	0,63	0,48	1,43	—	40950	2,45
Фракция низкого давления	2,0	98,0	—	—	—	—	—	15900	0,108
Азот	99,68	0,32	—	—	—	—	—	8125	0,108
Чистый гелий	—	—	—	—	—	—	99,995	25	19,6

\* При  $T = 273 \text{ K}$  и  $p = 0,101 \text{ МПа}$ .

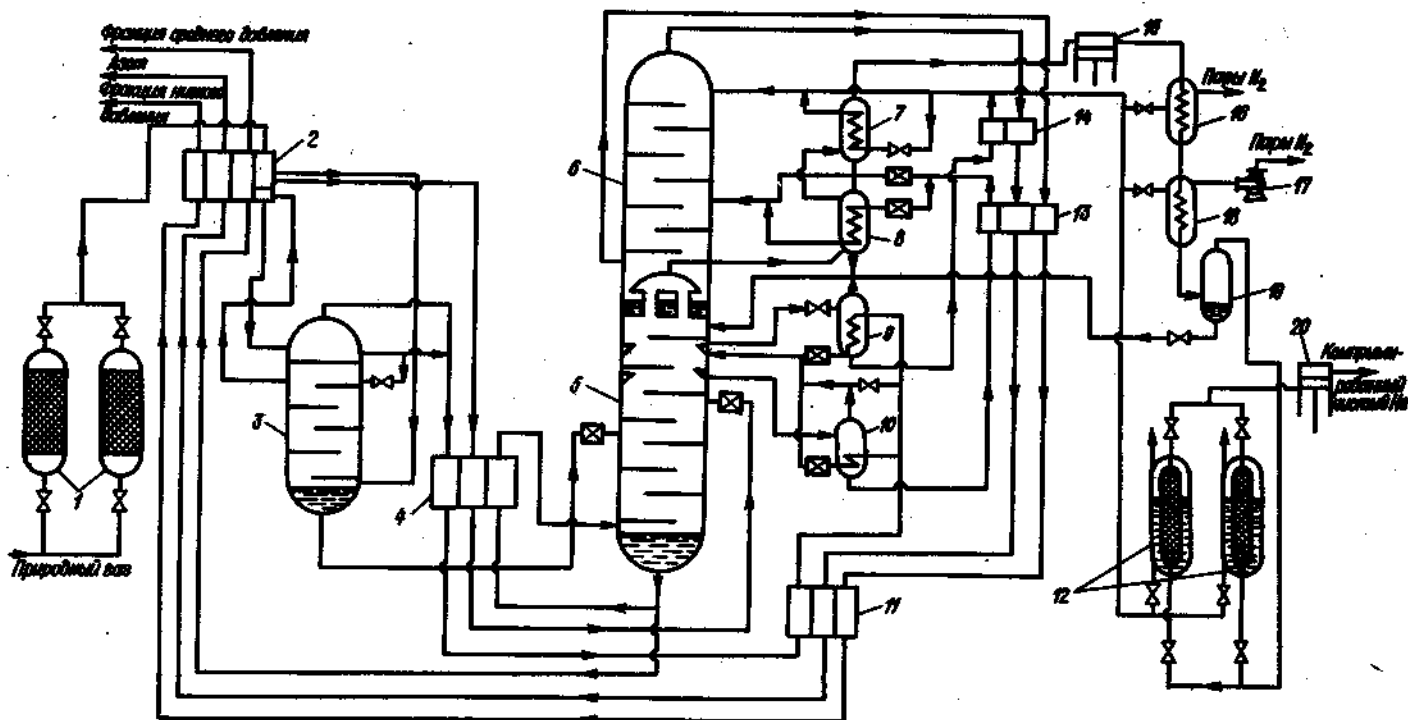


Рис. 65. Схема установки для очистки природного газа от азота и извлечения гелия

в результате разделения, и азота. Из пластинчатых теплообменников выходят два потока природного газа: один более теплый с температурой около 193 К и другой более холодный с температурой 175 К. Более теплый поток подается в колонну выделения  $\text{CO}_2$ , 3, где он разделяется на две фракции, которые затем подаются в различные сечения колонны среднего давления 5.

Процесс разделения природного газа с целью извлечения из него основного количества азота организован так же, как и процесс разделения воздуха с использованием колонны двукратной ректификации. Гелий вместе с парами азота поднимается вверх по колонне среднего давления и отбирается из-под крышки конденсатора-испарителя. Смесь, отбираемая из-под крышки конденсатора-испарителя, имеет объемную долю гелия около 10%. Для уменьшения потерь гелия с промывными потоками азота и метана, отбираемыми из колонны среднего давления, они отправляются в аппаратах 9 и 10, откуда пары, содержащие гелий, направляются снова в колонну среднего давления. Гелиевая фракция, отбираемая из-под крышки конденсатора-испарителя, затем последовательно проходит через гелиевые концентраторы 8 и 7, в которых происходит дальнейшее обогащение гелием гелиевой фракции за счет конденсации части содержащегося в ней азота. Для охлаждения гелиевой фракции в концентраторе 8 используется жидкий метан, часть которого после переохладителя 13 отбирается на концентратор и дросселируется до давления около 0,15 МПа. После концентратора этот поток метана смешивается с основным потоком метана, прошедшим переохладение в аппарате 13, и направляется в колонну низкого давления 6. В аппарате 7 для охлаждения гелиевой фракции применяется жидкий азот, часть которого после переохладителя 14 направляется в концентратор 7, а затем оттуда, соединившись с основным потоком жидкого азота, — на верхнюю тарелку колонны низкого давления. За счет конденсации в аппаратах 7 и 8 основного количества азота молярная доля  $\text{He}$  в газовой фазе увеличивается до 86–90%. В колонне низкого давления 6, работающий при  $p \approx 0,15$  МПа, происходит окончательное отделение азота, который отводится из верхней части колонны и используется для охлаждения потоков, идущих на разделение, последовательно подогреваясь в теплообменных аппаратах 14, 13, 11 и 2. Другим продуктом разделения, выводимым из колонны низкого давления 6, является фракция низкого давления с молярной долей метана 98%.

Наличие переохладителей 13 и 14 позволяет за счет переохладения жидких  $\text{N}_2$  и  $\text{CH}_4$  дополнительно увеличить кратность орошения в раздельной колонне.

Дальнейшая очистка сырого гелия от азота производится в две стадии. На первой стадии за счет охлаждения смеси  $\text{N}_2 - \text{He}$  жидким азотом содержание азота в этой смеси снижается до 0,5%  $\text{N}_2$ . Для этого смесь  $\text{N}_2 - \text{He}$  сжимается в мембранном компрессоре 15 до давления 19,6 МПа, а затем последовательно охлаждается до температуры 68 К в двух конденсаторах 16 и 18. В конденсаторе 16 для охлаждения смеси используется жидкий азот, кипящий под атмосферным давлением, а в конденсаторе 18 — жидкий азот, кипящий под вакуумом при темпера-

туре около 66 К. Сконденсированный в конденсаторах 16 и 18 азот, содержащий растворенный гелий, отделяется от паровой фазы в отделителе жидкости 19, дросселируется до давления 2,55 МПа и направляется в колонну среднего давления. На второй стадии очистки гелия от остатков азота применяется метод низкотемпературной адсорбции. В адсорбционном блоке очистки 12 гелий очищается от азота с помощью синтетических цеолитов, охлаждаемых жидким азотом, кипящим под атмосферным давлением. Чистый гелий с содержанием азота менее  $5 \cdot 10^{-6}\%$  затем сжимается компрессором 20 до давления 34,3 МПа и направляется в систему хранения.

Одной из особенностей данной установки является то, что удаление  $\text{CO}_2$  из природного газа производится не перед криогенным блоком, а непосредственно в процессе низкотемпературного разделения природного газа. Данные табл. 38 по составу исходного газа показывают, что в нем содержится относительно большое количество  $\text{CO}_2$ , достигающее 0,9 молярной доли, %.

Из рис. 66, где показано, как меняется растворимость  $\text{CO}_2$  в жидком метане с изменением температуры, видно, что с понижением температуры она резко уменьшается; кроме того, при низких температурах и высоких давлениях растворов, содержащие  $\text{CO}_2$ , весьма существенно отличаются от идеальных. В связи с тем что в области низких температур, характерных для колонны низкого давления 6 (ниже 118 К), растворимость  $\text{CO}_2$  довольно мала и при этих температурах мала летучесть  $\text{CO}_2$ , даже при незначительном содержании  $\text{CO}_2$  в промывном метане возникает опасность образования твердой  $\text{CO}_2$  в испарителе колонны низкого давления. Отсутствие  $\text{CO}_2$  в метане, идущем на промывку, достигается промывкой паров, поднимающихся по колонне среднего давления, с помощью жидкости, свободной от двуокиси углерода. Эту жидкость получают в колонне выделения  $\text{CO}_2$ , 3 за счет разделения в колонне от одной трети до половины природного газа, отбираемого из теплообменника 2 при температуре 193 К. Процесс разделения в колонне 3 осуществляется при давлении 4,12 МПа, т. е. вблизи критического давления смеси  $\text{N}_2 - \text{CO}_2 - \text{CH}_4$ , что требует сильной рециркуляции, достигающей  $C/V \approx 0,55$ . Пары, очищенные от  $\text{CO}_2$ , частично конденсируются в нижней секции теплообменника 2 за счет испарения фракции среднего давления, и после дополнительного охлаждения и конденсации в теплообменниках 4, 11 и аппаратах 9 и 10 конденсат подается в колонну среднего давления 5. Жидкость, собирающаяся в кубе колонны 3, содержит до 2%  $\text{CO}_2$ . После фильтрации этого потока перед колонной среднего давления 5 он дросселируется в нижнюю часть

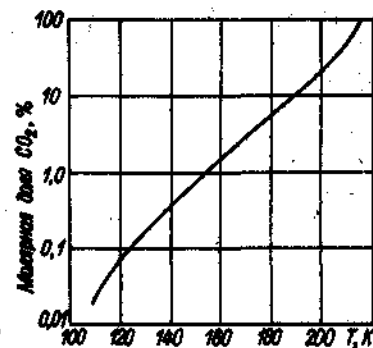


Рис. 66. Зависимость растворимости  $\text{CO}_2$  в жидком метане от температуры

этой колонны. Второй поток природного газа, не проходящий через колонну 3, отмывается от  $\text{CO}_2$  в нижней части колонны среднего давления 5. Весь  $\text{CO}_2$ , поступающий в установку, собирается в кубе колонны среднего давления 5 и выводится в составе фракции среднего давления.

Необходимое количество тепла к кубу колонны среднего давления подводится за счет испарения части кубовой жидкости при охлаждении потоков природного газа, проходящих через теплообменник 4.

Данные табл. 38 показывают, что содержание азота в получаемых метановых фракциях среднего и низкого давления много меньше, чем его содержание в исходном газе, что приводит к существенному росту теплоты сгорания этих фракций. Для покрытия холодопотерь криогенного блока приходится дросселировать до давления, близкого к атмосферному, относительно небольшое количество газа. Большее количество горючих газов (72%) выводится из установки под давлением 2,45 МПа. Экономичность процесса очистки природного газа от азота в этом случае в значительной степени определяется попутным извлечением гелия из природного газа.

В связи с тем что для извлечения гелия и его очистки требуются незначительные дополнительные капитальные затраты, экономические показатели установки значительно улучшаются при одновременном извлечении гелия из природного газа.

Другим примером установки для аналогичных целей может быть установка [145], в которой покрытие холодопотерь производится в основном за счет включения в схему турбодетандера, работающего на потоке отбросного азота. В целом эта установка состоит из нескольких отдельных установок. В первой из них происходит предварительная очистка природного газа от воды, тяжелых углеводородов, сероводорода и двуокиси углерода. На этой стадии очистки, которая ведется при температуре окружающей среды, используется сульфинол-процесс. Сульфинол-процесс основан на абсорбции с применением в качестве абсорбента смеси органического растворителя сульфинола (тетрагидро-тиофендиоксида) с алканоламином и водой. Поступающий в установку исходный газ подается в абсорбер, который орошается чистым сульфинолом, и после очистки выводится из верхней части абсорбера. Окончательная очистка исходного газа от остаточной влаги и двуокиси углерода производится в адсорбционном блоке очистки с помощью синтетических цеолитов.

Состав исходного газа, поступающего на установку предварительной очистки, приведен в табл. 39. Из данных таблицы видно, что содержание азота в исходном газе весьма велико и в значительной степени превышает содержание всех остальных компонентов.

Последующее разделение природного газа с извлечением азота и сырого гелия производится в криогенном блоке (рис. 67). Поступая в криогенный блок после предварительной очистки, природный газ при  $p = 10,34$  МПа охлаждается до температуры 144 К в противоточном теплообменнике 1 продуктами разделения и затем конденсируется в змеевике куба колонны среднего давления 3. Перед подачей в змеевик куба колонны среднего давления 3 некоторое количество природного

Таблица 39

Состав в объемных параметрах исходного газа и продукты его разделения

Потоки	Молярная доля компонента, %					Объемный расход*, м³/ч	Давление, МПа	Температура, К	Теплота сгорания, МДж/м³
	He	N <sub>2</sub>	Тяжелые углеводороды	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>				
Исходный газ	0,2 234	63,8	0,4	35,2	0,4	117000	10,34	(275--303)**	13,64
Продукционный метан	-	3,8	1,1	95,1	-	42900	6,9	311	36,57
Отбросной азот	-	99,9	-	0,1	-	72500	0,103	300	-
Сырой гелий	98,2	1,8	-	-	-	235	2,46	67,6	-
Жидкий гелий	99,9999	-	-	-	-	212	0,117	4,26	-

\* При  $T = 273$  К и  $p = 0,101$  МПа.

\*\* Температура газа на входе в блок предварительной очистки.



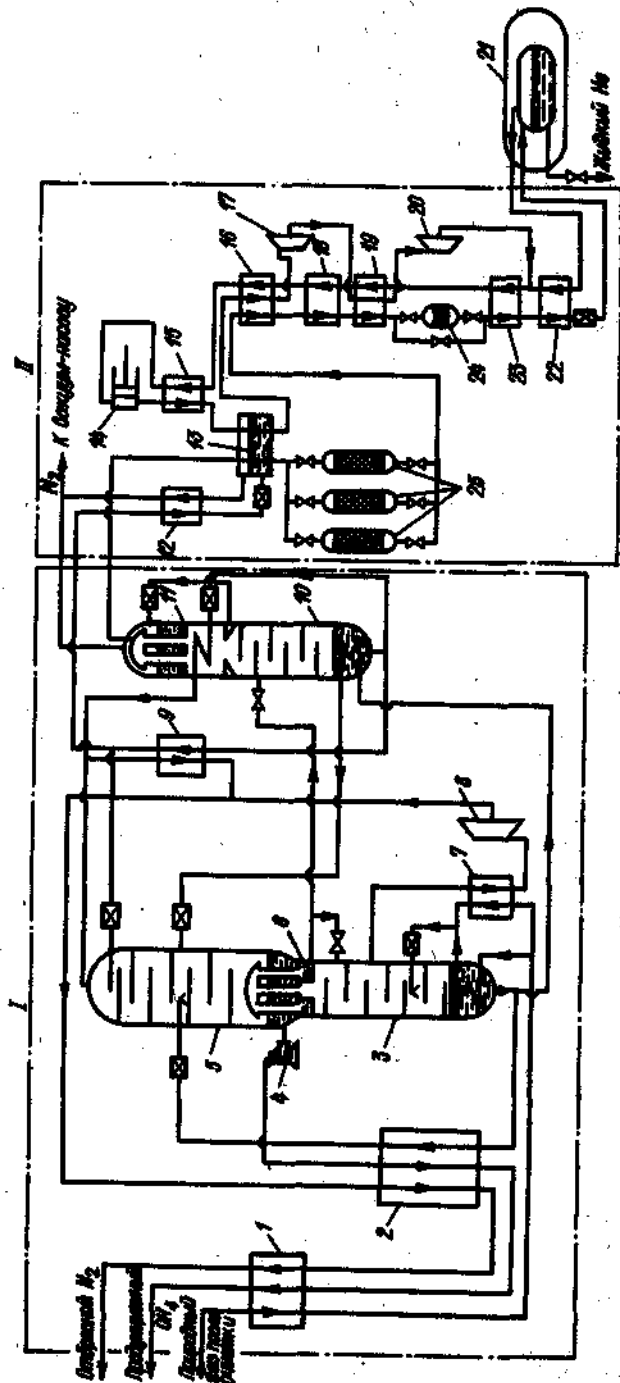


Рис. 67. Схема установки для очистки природного газа от азота с одновращающимся кубическим и охлаждающим газом. 1 — блок очистки; 2 — блок охлаждения; 3 — колонна среднего давления; 4 — блок охлаждения; 5 — блок охлаждения; 6 — блок охлаждения; 7 — теплообменник; 8 — турбодетандер; 9 — блок охлаждения; 10 — куб колонны среднего давления; 11 — дефлегматор; 12 — теплообменник; 13 — ванна жидкого азота; 14 — блок охлаждения; 15 — блок охлаждения; 16, 18, 19 — гелиевого охладителя; 20 — блок охлаждения; 21 — емкость жидкого гелия; 22, 23 — гелиевого охладителя; 24 — блок охлаждения; 25 — блок охлаждения.

газа отбирается на теплообменник 7, где используется для подогрева детандерного потока азота. Сконденсированные в змеевике колонны 3 и теплообменнике 7 потоки природного газа соединяются и дросселируются в нижнюю часть колонны 3 до давления 2,9 МПа, обеспечивая ее необходимым количеством флегмы. В колонне среднего давления 3 производится предварительное разделение природного газа с получением двух фракций — метановой и азотной. Первая отводится из куба колонны 3 и после переохлаждения в переохладителе 2 дросселируется до  $p = 0,24$  МПа и поступает в среднюю часть колонны низкого давления 5.

Очистка метановой фракции заканчивается в колонне низкого давления, в межтрубном пространстве испарителя-конденсатора которой собирается жидкий метан с незначительным содержанием азота. Жидкий метан из межтрубного пространства конденсатора-испарителя насосом жидкого метана 4 подается в теплообменники 2 и 1, где газифицируется и подогревается до температуры, близкой к температуре окружающей среды. Состав продуccionного метана и его параметры приведены в табл. 39. В этой схеме покрытие холодопотерь производится в основном за счет расширения части отбросного азота в турбодетандере 8.

С тем чтобы практически полностью исключить потери гелия с отбросным азотом, поток азота, идущий на турбодетандер, отводится из колонны среднего давления в жидком виде с одной из верхних тарелок колонны среднего давления 3. Затем этот азот испаряется и подогревается до необходимой температуры в теплообменнике 7, после чего расширяется в турбодетандере 8 до давления приблизительно 0,25 МПа. Энергия, отдаваемая при расширении азота в турбодетандере 8, в значительной степени покрывает затраты энергии, требуемые для насоса метановой фракции 4. Часть азота из трубного пространства конденсатора-испарителя подается в виде флегмы на орошение верхних тарелок колонны среднего давления, а другая часть в виде смеси  $N_2 - He$  направляется на разделение в колонну сырого гелия 10. В этой колонне происходит дальнейшее концентрирование гелия с получением сырого гелия с молярной долей 98,2%. Подогрев куба колонны 10 производится частью метановой фракции, которая переохлаждается в змеевике куба, поступая в него из куба колонны среднего давления 3. Охлаждение дефлегматора 11 колонны 10 производится за счет жидкого азота, дросселируемого из карманов колонны 10 в межтрубное пространство дефлегматора.

Отводимый из-под крышки дефлегматора 11 гелий с небольшим количеством азота и следами  $CH_4$  направляется в криогенную установку окончательной очистки и оживания гелия 11. Здесь после охлаждения в теплообменнике 12 и ванне жидкого азота 13, кипящего под вакуумом, гелий проходит стадию окончательной очистки в блоке низкотемпературной адсорбции 25. Последовательно проходя через теплообменники 16, 18, 19 гелиевого охладителя, гелий охлаждается дополнительно, очищается от следов Ne и  $H_2$  в низкотемпературном адсорбере 24 и, пройдя окончательное охлаждение в теплообменниках 23 и 22 гелиевого охладителя, дросселируется в емкость жидкого гелия 21. В ем-

кости 21, вмещающей до 10 т жидкого гелия и имеющей потери на испарение не более 1% в сутки, он хранится при  $p = 0,117$  МПа. Ожижение гелия производится в ожижителе гелия, работающем по циклу среднего давления, с предварительным азотным охлаждением и последовательным расширением гелия в двух турбодетандерах. Поток циркуляционного гелия сжимается в компрессоре 14, предварительно охлаждается в теплообменниках 15 и 13 и перед расширением в турбодетандерах охлаждается в теплообменниках 16 и 19.

## 26. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХОЛОДА, ПОЛУЧАЕМОГО ПРИ РЕГАЗИФИКАЦИИ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА В ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВКАХ

В настоящее время значительное распространение получил метод доставки природного газа из отдаленных газовых месторождений в районы потребления в сжиженном виде с помощью танкеров-метановозов. Такой метод транспортировки сжиженного природного газа считается предпочтительным, если дальность перевозки превышает 1000–1300 км. Им широко пользуются США, Япония и некоторые страны Западной Европы, для которых поставщиками сжиженного природного газа является ряд развивающихся стран. Согласно [144], в 1980 г. Япония будет потреблять 32 млн. т сжиженного природного газа (СПГ). Еще больший рост потребления СПГ в Японии предполагается в последующие годы. Английской нефтяной монополией «Бритиш петролеум» произведена оценка возможного импорта СПГ в млрд.  $m^3$  на 1985 г. Эти данные для ведущих капиталистических стран приведены в табл. 40. Предполагается, что около 80% сжиженного газа из указанного количества в 1985 г. будет импортироваться из стран ОПЕК. Для обеспечения импорта в объеме 180 млрд.  $m^3$  в год потребуется 25 установок по переработке и сжижению газа, 140 танкеров-метановозов и 25 береговых баз-заводов по регазификации СПГ. Общие капиталовложения в эту систему оцениваются в 29 млрд. долларов.

Одним из вопросов, подлежащих в этом случае решению, является вопрос использования холода СПГ. В настоящее время наметились

Таблица 40  
Возможный уровень импорта СПГ в капиталистических странах

Страны	Возможный импорт СПГ, млрд. $m^3$			
	Всего	Действующие проекты	Подготавливаемые проекты	Возможные проекты
США	69,0	0,6	22,8	45,6
Япония	66,7	8,6	14,8	43,3
Западная Европа	44,4	8,5	3,4	32,5
Всего:	180,1	17,7	41,0	121,4

и разрабатываются основные пути использования СПГ для процессов охлаждения в области замораживания и хранения пищевых продуктов, охлаждения электрических кабелей с целью снижения их сопротивления, при переработке утильсырья и промышленных отходов (резиновых покрышек, пластмасс и т. д.), которые при охлаждении становятся хрупкими и легко размельчаются, для опреснения морской воды и получения жидких  $O_2$  и  $N_2$  из воздуха.

В установках, получающих продукты разделения воздуха в газообразном виде, использование холода, получаемого при регазификации СПГ, малоэффективно в связи с тем, что он может расходоваться лишь на покрытие холодопотерь от недорекуперации и через изоляцию, которые обычно невелики. Для воздуходелительных установок, на которых один или несколько продуктов получают в жидком виде, холодопотери могут быть весьма значительны, так как вместе с ними выводится значительное количество холода. Эти холодопотери могут быть компенсированы холодом, получаемым при регазификации СПГ.

Установка для получения продуктов разделения воздуха в жидком виде. Использование холода СПГ в установках разделения воздуха можно осуществить по различным технологическим схемам. Однако при построении этих схем применяется ряд основных принципов, которые являются общими для всех установок.

Одним из первых вопросов, подлежащих разрешению, является выбор наиболее рациональной системы охлаждения. При построении технологической схемы воздуходелительной установки наиболее целесообразно было бы осуществление непосредственного охлаждения воздуха СПГ. Однако при возникновении утечек газа в теплообменниках появляется опасность образования взрывоопасных смесей воздуха с метаном, являющимся основным компонентом в СПГ. Поэтому с целью обеспечения большей взрывобезопасности установки обычно идут на применение в схеме промежуточного

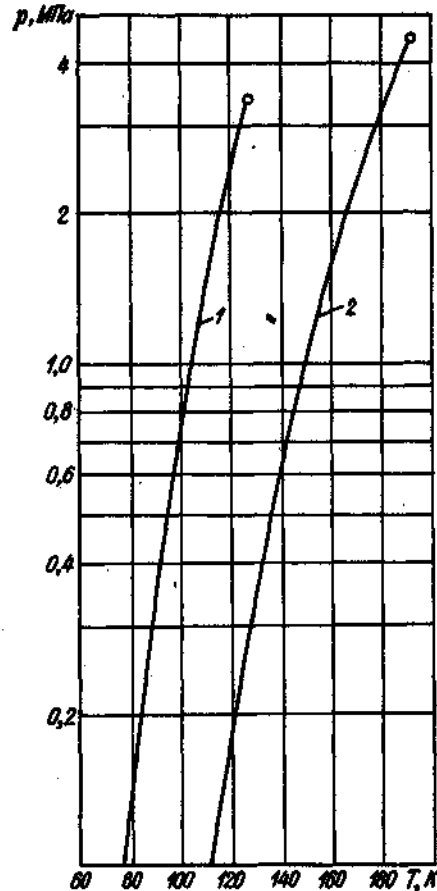


Рис. 68. Зависимость давления насыщенных паров метана и азота:  
1 — азот; 2 — метан

теплоносителя, который охлаждают СПГ, а уже с его помощью производят охлаждение воздуха. В качестве такого теплоносителя (хладоносителя) целесообразно использовать газы, которые также являются продуктами разделения воздуха, но в достаточной степени инертны по отношению к метану. Из таких газов может быть использован азот или аргон. В связи с тем что аргон в воздухе содержится в относительно небольшом количестве, наиболее удобным промежуточным теплоносителем в установках такого типа будет азот.

Вторая задача, которую приходится решать при разработке технологической схемы, — выбор давления, при котором должна происходить регазификация СПГ. Здесь возможны два варианта: газификация СПГ либо при низком давлении с последующим сжатием в компрессоре при температуре окружающей среды, либо под высоким или повышенным давлением путем сжатия СПГ насосом. Так как температура конденсации азота ниже температуры кипения СПГ при одном и том же давлении, то для обеспечения конденсации  $N_2$  необходимо иметь более высокое давление по сравнению с давлением кипящего метана. Отношение между давлением газификации СПГ и требуемым давлением для промежуточного теплоносителя (в данном случае азота) может быть определено по рис. 68, из которого видно, что при испарении жидкого метана под давлением несколько выше атмосферного (например, 0,12 МПа) давление циркуляционного потока при разности температур между потоками в конденсаторе-испарителе около 5 К должно составлять 2,2–2,5 МПа. Проведение регазификации при более высоком давлении повлечет за собой повышение температуры кипения метана и, следовательно, вызовет необходимость повышения давления циркуляционного азота. Иногда решающим фактором в выборе давления являются условия, при которых используется СПГ после газификации.

Другим вопросом, на который необходимо обращать внимание при использовании холода СПГ, является удаление из СПГ некоторых примесей, которые могут значительно усложнить осуществление процесса утилизации холода. К числу таких примесей относятся  $CO_2$  и тяжелые углеводороды, например этан, пропан и бутан, которые могут содержаться в СПГ и выпадать в твердом виде. Поэтому в схеме для обеспечения надежной и устойчивой работы установки должны быть предусмотрены специальные устройства для удаления этих примесей.

Кроме того, весьма важным является вопрос возврата и полезного использования максимально возможного количества энергии, затраченной на сжижение газа. Здесь в зависимости от особенностей технологической схемы установки возможны различные решения: передача холода СПГ в теплообменниках при низком давлении регазификации промежуточному теплоносителю или сжижаемому газу; регазификация СПГ при высоком давлении с последующим расширением в детандерах, получении работы при расширении и использованием холода для охлаждения технологических потоков воздухоразделительной установки; включение в схему воздухоразделительной установки низкотемпературного компрессора либо использование природного газа после регазификации (при выходе его из криогенного блока или установки регазифика-

ции) с температурой ниже окружающей среды для охлаждения воздуха, подаваемого на сжатие в компрессор. В последнем случае уменьшение температуры воздуха на входе в компрессор приводит к снижению затрат энергии на его сжатие.

В настоящее время в мире существуют четыре воздухоразделительные установки (три в Японии и одна во Франции), на которых получение жидких  $O_2$  и  $N_2$  производится за счет утилизации холода СПГ. Крупнейшей из них является воздухоразделительная установка, построенная фирмой «Эр Ликид» (Франция), которая производит 23 400 м<sup>3</sup>/ч газообразного  $O_2$  с молярной долей кислорода 99,5%  $O_2$ , газообразный  $N_2$  при  $p = 0,5$  МПа в количестве 29 000 м<sup>3</sup>/ч, содержащий 1%  $O_2$  и при  $p = 4,05$  МПа 11 400 м<sup>3</sup>/ч с  $3 \cdot 10^{-4}$ %  $O_2$ , 5 т/ч жидкого  $N_2$  ( $1 \cdot 10^{-4}$ %  $O_2$ ) и 5 т/ч жидкого  $O_2$  (99,5%  $O_2$ ).

Первая промышленная установка, предназначенная для регазификации СПГ с утилизацией холода для разделения воздуха, была введена в эксплуатацию в Японии в 1971 г. [118, 121, 143]. Принципиальная схема этой установки приведена на рис. 69. Воздух, сжатый в турбокомпрессоре 1 до давления 0,6 МПа, пройдя блок предварительного азотоводяного охлаждения, подается в криогенный блок. В реверсивных теплообменниках 2 криогенного блока он охлаждается обратными потоками отбросного и циркуляционного азота до состояния, близкого к насыщенному, и подается в нижнюю колонну воздухоразделительной колонны двукратной ректификации. Одновременно с охлаждением в теплообменниках происходят осушка и очистка воздуха от  $CO_2$ , которые вымерзают в каналах теплообменника в виде снега и льда. Удаление этих примесей происходит в период холодного дутья при переключении секций теплообменника.

Для использования холода СПГ при его регазификации в схему установки включен циркуляционный азотный цикл среднего давления. Циркуляционный поток азота поступает в турбокомпрессор 16, в котором сжимается от 0,55 до 3,3 МПа. Далее этот поток охлаждается в теплообменнике 15, обеспечивая регазификацию СПГ; небольшая часть азота охлаждается в теплообменнике 14 частью циркуляционного азота, идущего из нижней ректификационной колонны. После прохождения через теплообменники 15 и 14 оба потока соединяются, дополнительно охлаждаются в теплообменнике 13, после чего часть азота дросселируется в верхнюю часть нижней колонны 11, а другая часть, пройдя переохладитель 5, дросселируется на верхнюю тарелку верхней колонны 6. Часть циркуляционного азота, отводимого из колонны 11, поступает в неперекрывающиеся секции теплообменников 2, которые проходят в виде сквозного петлевого потока, обеспечивая дополнительное охлаждение теплообменников, и, подогревшись до температуры окружающей среды при давлении приблизительно 0,55 МПа, поступает в компрессор циркуляционного азота 16. Другая часть циркуляционного азота также подается на сжатие в турбокомпрессор 16, последовательно подогревшись в теплообменниках 13 и 14.

Жидкий производственный кислород с молярной долей  $O_2$  99,8% забирается из межтрубного пространства конденсатора-испарителя 10 и

Таблица 41

Основные показатели установок с азотным циркуляционным циклом, предназначенных для получения продуктов разделения воздуха в жидком виде

Установка	Объемная производительность*, м <sup>3</sup> /ч			Объемный расход*, м <sup>3</sup> /ч		Массовый расход СПГ, т/ч	Давление, МПа		Удельный расход электроэнергии на 1 м <sup>3</sup> жидкого продукта, кВт·ч/м <sup>3</sup>
	Жидкий кислород	Жидкий азот	Жидкий аргон	Перерабатываемый воздух	Циркуляционный азот		Воздух на входе в установку	Циркуляционный азот после компрессора	
Низкого давления с азотным циркуляционным циклом среднего давления	7000	3000	150	38 000	96 500	-	0,6	4,3	1,3
Низкого давления с азотным циркуляционным циклом среднего давления и использованием холода СПГ	7000	3000	150	38 000	22 500	8,0	0,6	3,3	0,76

\* При  $T = 273 \text{ K}$  и  $p = 0,101 \text{ МПа}$ .

с помощью насосов (на рис. 69 не показаны) подается в емкость для хранения жидкого  $O_2$ . Жидкий азот, отводимый из карманов колонны 11 с молярной долей  $N_2$  99,999%, переохлаждается в переохладителе 5 и подается в емкость для хранения жидкого  $N_2$ . Кроме этих продуктов разделения воздуха установка производит до 150 м<sup>3</sup>/ч аргона с молярной долей 99,999%. Для этой цели в схему установки включена колонна сырого аргона 9. Отбираемый из нее сырой аргон, подогретый в теплообменнике 8, подается в отделение очистки сырого аргона от кислорода. После очистки сырого аргона от кислорода (методом каталитического гидрирования) и его осушки смесь  $Ar + N_2$  поступает снова в криогенный блок, где охлаждается в теплообменнике 8 и разделяется в колонне 7 с получением чистого аргона и отбросного азота. Полученный чистый аргон из куба колонны 7 в жидком виде выводится в емкость для хранения жидкого  $Ar$ .

СПГ, подаваемый на регазификацию, проходит через адсорберы 18, где очищается от  $CO_2$  и тяжелых углеводородов, и газифицируется в азотном теплообменнике 15. Газификация СПГ производится при низком давлении, что позволяет иметь давление циркуляционного  $N_2$  не выше 3,3 МПа. После газификации природный газ сжимается турбокомпрессором 17 производительностью 11 200 м<sup>3</sup>/ч до 2,7 МПа и подается в сеть.

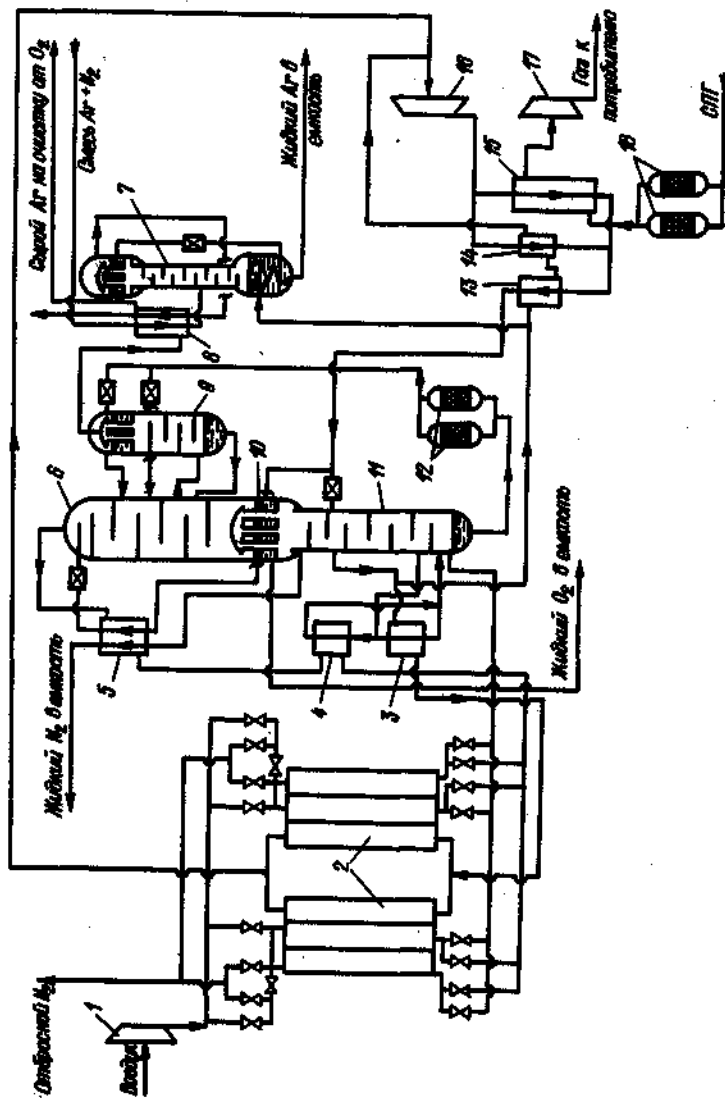


Рис. 69. Схема воздухоразделительной установки для получения жидких  $O_2$ ,  $N_2$  и  $Ar$  с использованием холода, получаемого при регазификации СПГ

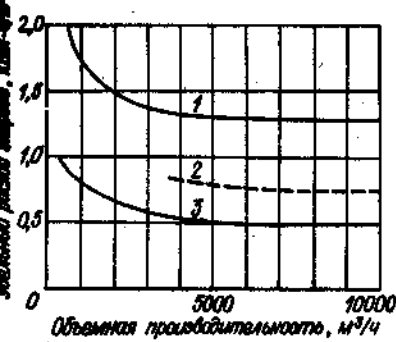


Рис. 70. Удельные энергозатраты для воздуходелительных установок различного назначения:

1 — для получения продуктов разделения воздуха в жидком виде; 2 — то же, но с использованием холода, получаемого при регазификации СПГ; 3 — для получения газообразных продуктов

20%, а себестоимость продукции на 35%. Сопоставление этих установок с другими показателями приведено в табл. 41, из которой видно, что использование холода СПГ позволяет значительно уменьшить затраты энергии на единицу продукта разделения воздуха, получаемого в жидком виде.

Это достаточно наглядно иллюстрируется и зависимостями, показанными на рис. 70, где сравниваются значения удельных затрат энергии для воздуходелительных установок различного назначения, имеющих объемную производительность до 10000 м³/ч. При использовании холода СПГ значения удельных затрат энергии приближаются к значениям энергозатрат на установках, предназначенных для получения продуктов разделения воздуха в газообразном виде.

Последняя из японских установок была разработана фирмой «Нихон Сансо к. к.». Основной особенностью установки является то, что перерабатываемый воздух сжимается лишь до давления 0,12 МПа и его разделение происходит в одноколонном аппарате. Эта установка одновременно производит в жидком виде кислорода 8,6 т/ч (99,8% O₂), азота — 7,5 т/ч (1 · 10⁻⁴% N₂), аргона — около 0,18 т/ч (96% Ar) и 9600 м³/ч газообразного азота с молярной долей примесей 1 · 10⁻⁴%. По сравнению со всеми другими установками разделения воздуха, использующими холод СПГ, эта установка имеет минимальные удельные энергозатраты, которые составляют около 0,5 кВт·ч/м³ жидкого продукта.

## 27. КРИОГЕННЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

Химическая промышленность с каждым годом использует все возрастающие количества водорода, азота, окиси углерода, являющихся сырьем для производства аммиака, метанола и других продуктов орга-

Для обеспечения большей безопасности установки теплообменники, в которых циркуляционный азот охлаждается СПГ, вынесены из основного криогенного блока. На данной установке жидкий O₂ и жидкий N₂ производятся в отношении 7:3. При необходимости это соотношение может быть изменено до 4:6. Согласно [121], для воздуходелительной установки, использующей холод, получаемый при регазификации СПГ, по сравнению с обычной воздуходелительной установкой при условии получения на них одних и тех же продуктов разделения воздуха и в одинаковых количествах стоимость оборудования снижается на

качественного синтеза. Рост потребности в этих газах способствовал тому, что в промышленности начали применяться криогенные установки, где наряду с водородом или азотоводородной смесью продуктом разделения исходной смеси является и окись углерода [103, 110, 116, 130].

В тех случаях, когда разделяемая смесь состоит в основном из водорода и окиси углерода с небольшой примесью метана, то ее разделение, особенно тогда, когда целевым продуктом является лишь один водород, не представляет особой сложности. Принципиальная схема такой установки показана на рис. 71. В ее основу положен метод частичной конденсации, когда, используя существенное различие в температурах конденсации водорода и окиси углерода, при последовательном охлаждении смеси добиваются практически полной конденсации из нее всех примесей, имеющих температуру конденсации выше, чем у водорода.

В этой установке после охлаждения смеси до 85 К в теплообменнике 4 из нее конденсируются практически весь метан и значительное количество содержащейся в ней CO. При дросселировании конденсата из сепаратора 2 в сепаратор 1 удастся выделить из него значительное количество растворившегося водорода, который затем направляется на решетки с последующим сжатием в компрессоре 3.

Окончательная очистка водорода, при которой получают газ с молярной долей 96–98% H₂, осуществляется при охлаждении газа в теплообменнике 6 до 70 К с последующим отделением конденсата в сепараторе 7. На данной установке наряду с использованием дроссель-эффекта выделенных фракций для получения необходимой холодопроизводительности в схему включен турбодетандер 5, в котором расширяется некоторое количество водорода после подогрева в теплообменнике 4.

Недостатком схемы является то, что она не обеспечивает получение чистой окиси углерода: последняя выводится в виде фракции, в которой наряду с CO содержится CH₄ и незначительное количество H₂. Для получения чистой CO в схему установки необходимо включить дополнительную ректификационную колонну, которая обеспечит разделение смеси CO — CH₄, выводимой из сепаратора 1.

Схема такой установки, в которой наряду с разделением смеси CH₄ — CO методом ректификации производится промывка водорода

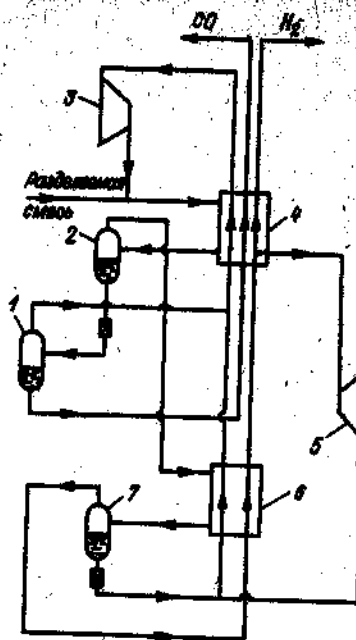


Рис. 71. Схема установки для разделения смеси H₂-CO методом частичной конденсации

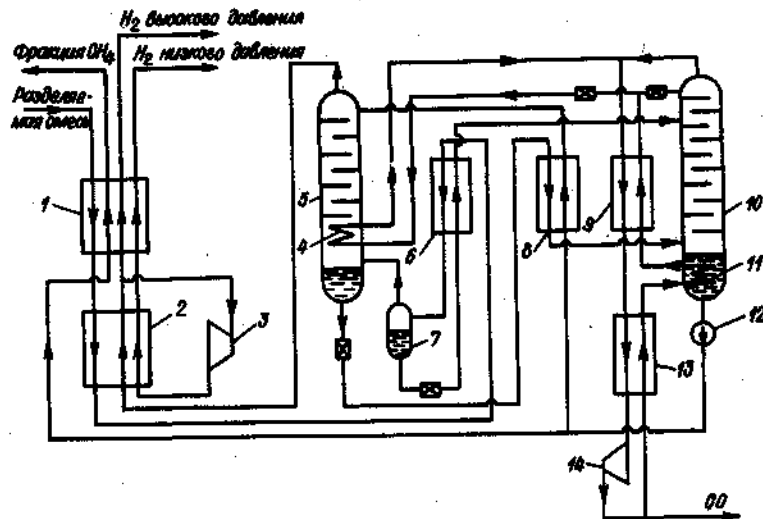


Рис. 72. Схема установки для извлечения и очистки окиси углерода с помощью промывки жидким метаном

с помощью жидкого метана, приведена в работах [103, 110, 116] и показана на рис. 72.

Перед поступлением в криогенный блок синтез-газ, получаемый паровой конверсией природного газа или нефти, очищается от  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . После охлаждения в теплообменниках 1, 2 и 6 смеси, состоящей из  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ , до 90 К и отделения образовавшегося конденсата в сепараторе 7 она направляется в промывную колонну 5, где промывается жидким метаном. Отмытый метаном газ, состоящий в основном из водорода (99 молярных долей, %), подогревается в теплообменнике 2, и часть его направляется на расширение в турбодетандер 3. Жидкость, выводимая из куба колонны 5, в основном состоит из  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ . Для удаления из этой жидкости растворившегося в ней  $\text{H}_2$  она дросселируется в сепаратор (на рис. 72 не показан), в котором отделяется испарившийся водород. Извлечение  $\text{CO}$  из смеси  $\text{CO} - \text{CH}_4$  после подогрева в теплообменнике 8 производится в ректификационной колонне 10. Окись углерода, отводимая с верха колонны, последовательно подогревается в теплообменниках 9 и 13 и сжимается в компрессоре 14. Часть этого потока используется в испарителе 4 и для циркуляции, где после охлаждения и конденсации в аппаратах 13, 11 и 9 в качестве флегмы подается на верхнюю тарелку ректификационной колонны 10, обеспечивая проведение процесса ректификации. При использовании этого метода можно получить окись углерода с молярной долей примесей менее 0,1%  $\text{CH}_4$  и 0,1%  $\text{H}_2$ .

Метановая фракция с помощью насоса 12 подается в колонну 5 для промывки  $\text{H}_2$ , а часть ее поступает в теплообменник 1, где она испаряется и подогревается до температуры, близкой к температуре, входящей на разделение смеси.

Ниже приведены основные показатели установки, работающей по схеме, изображенной на рис. 72, при получении смеси  $\text{H}_2 - \text{CO}$  из разного сырья:

Соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}$ Молярная доля, %	Сырье	
	Природный газ	Нафта
$\text{H}_2$	99	99
$\text{CO}$	99,8	99,8
Удельный расход на 1 м <sup>3</sup> смеси $\text{H}_2 - \text{CO}$ , м <sup>3</sup> :		
природный газ	0,46	—
нафта, кг	—	0,47
вода для котлов	0,0015	0,0017
охлаждающая вода	0,017	0,018
электроэнергия, кВт·ч, на 1 м <sup>3</sup> смеси $\text{H}_2 - \text{CO}$	0,166	0,125

Метод низкотемпературной абсорбции путем промывки получаемого водорода жидким метаном был положен и в основу схемы установки для разделения нефтезаводского газа, построенной фирмой «Мессер Грискейм» и эксплуатирующейся на одном из австрийских химических заводов.

Разделение смеси  $\text{H}_2 - \text{CO} - \text{CH}_4$  производится так же, как в схеме, показанной на рис. 72, но в отличие от схемы этой установки получение основной холодопроизводительности обеспечивается не за счет расширения в детандере части производящего водорода, а путем установки детандера на циркуляционном потоке окиси углерода. Производственная мощность этой установки составляет соответственно:  $\text{CO} - 39,0$ ;  $\text{H}_2 - 5,6$ ;  $\text{CH}_4 - 1,31$  т/сут.

Состав и основные параметры нефтезаводского газа и продуктов его разделения приведены в табл. 42.

Таблица 42  
Состав и основные параметры нефтезаводского газа и продуктов его разделения

Потоки	Объемная доля компонента, %			Объемный расход* м <sup>3</sup> /ч	Давление, МПа	Температура, К
	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$			
Нефтезаводской газ после осушки и очистки от $\text{CO}_2$	66,17	30,80	3,03	4000	3,72	313
Производственный водород	98,7	Менее $1 \cdot 10^{-6}$	1,3	2620	3,53	308
Производственная окись углерода	3,75	95,03	1,22	1305	1,86	308
Метановая фракция	—	—	100	75	1,86	308

\* При  $T = 273$  К и  $p = 0,101$  МПа.

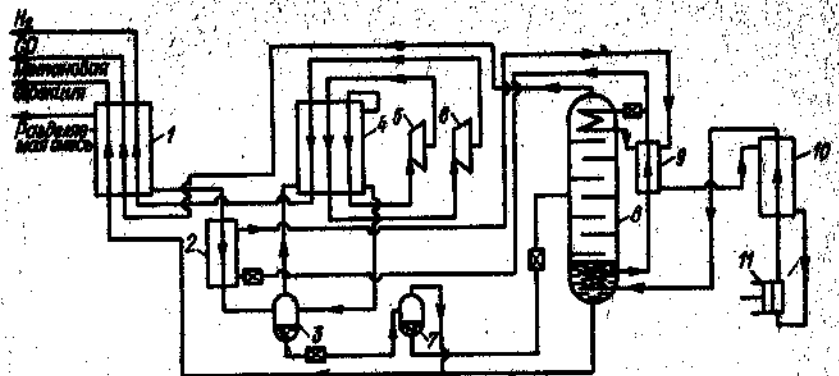


Рис. 73. Схема установки для получения водорода и окиси углерода

В некоторых случаях вместо промывки смеси используют более глубокое охлаждение (до  $T \approx 66$  К) разделяемой смеси за счет потока продукционного водорода, расширенного в детандере [130]. При этом удается сконденсировать почти все примеси ( $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ ) и получить водород с молярной долей 95–98%, а последующее разделение смеси  $\text{CH}_4$  –  $\text{CO}$  производится методом ректификации.

Установка такого типа показана на рис. 73. Вводимая на разделение в криогенный блок осушения газовая смесь имеет следующий состав в молярных долях, %:  $\text{H}_2$  – 75;  $\text{CO}$  – 20;  $\text{CH}_4$  – 5. После последовательного охлаждения в теплообменнике 1 продуктами разделения смеси и в теплообменнике 2 жидким азотом, кипящим при давлении, близком к атмосферному, разделяемая смесь поступает в сепаратор 3. Парожидкостная смесь, подаваемая в сепаратор 3, имеет температуру около 83 К. В результате охлаждения исходной смеси до этой температуры газовая смесь, отводимая из сепаратора 3, обогащается водородом, молярная доля которого достигает в ней 90%. Дальнейшее обогащение газовой фазы водородом достигается путем ее охлаждения в теплообменнике 4 с одновременной конденсацией части оставшихся в ней примесей, куда она отводится из сепаратора 3. Выходящая из теплообменника 4 газовая смесь затем последовательно расширяется в турбодетандерах 5 и 6, что позволяет за счет детандерного потока обеспечить охлаждение разделяемой смеси в теплообменнике 4 до 73 К. При охлаждении до этой температуры молярная доля водорода в газовой фазе повышается до 96–97%.

При обеспечении более низкой температуры охлаждения молярная доля водорода в газовой фазе может быть повышена до 98%. Однако дальнейшее повышение концентрации получаемого водорода за счет более глубокого охлаждения разделяемой смеси может привести к выпадению  $\text{CO}$  в твердом виде, что вызовет закупоривание (замерзание) теплообменника.

Жидкая окисьуглеродная фракция, отводимая из сепаратора 3, дросселируется в сепаратор 7, что позволяет удалить из нее основ-

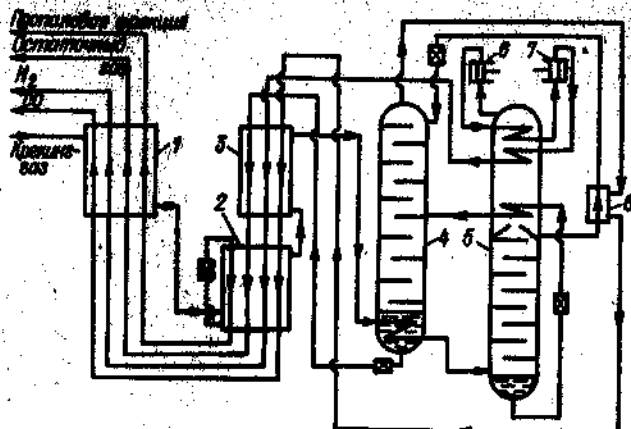


Рис. 74. Схема установки для извлечения водорода и окиси углерода из крекинг-газа

ное количество растворившегося водорода. Дальнейшее разделение жидкой окисьуглеродной фракции производится в ректификационной колонне 8. Чистота отводимой из верхней части колонны газообразной окиси углерода в значительной степени зависит от наличия в разделяемой смеси азота. Если в последней азот практически отсутствует, то отводимая из колонны 8 окись углерода может содержать до 99 молярных долей  $\text{CO}$  (%) и выше.

Для обеспечения процесса разделения смеси  $\text{CO}$  –  $\text{CH}_4$  в колонне 8 используется азотный циркуляционный цикл. С помощью азота, который сжимается в компрессоре 11 и охлаждается в теплообменнике 10, осуществляется необходимый подогрев жидкости в кубе колонны 8, в эмсевики которой он поступает после прохождения через теплообменник 10. Сконденсированный в эмсевики азот затем поступает в переохладитель 9 и дросселирует до давления, близкого к атмосферному. Одна часть жидкого азота далее используется для охлаждения дефлегматора колонны 8, а другая поступает на охлаждение разделяемой смеси в теплообменник 2. Пары азота, выходящие из этих аппаратов, затем последовательно подогреваются в переохладителе 9 и теплообменнике 10, после чего поступают на сжатие в компрессор 11.

При необходимости азотный циркуляционный цикл может быть заменен на циркуляционный цикл, в котором в качестве рабочего вещества используется окись углерода.

Фирмой «Мессер Грисхейм» была создана установка для разделения крекинг-газа с целью извлечения из него продукционных окиси углерода и водорода. На этой установке холод, необходимый для конденсации  $\text{CO}$  из разделяемой смеси, получают за счет включения в схему установки двухступенчатого водородного детандера.

Принципиальная схема криогенного блока этой установки показана на рис. 74, а в табл. 43 приведены состав и основные параметры крекинг-газа и продуктов его разделения.

Таблица 43

Состав и основные параметры крекинга-газа и продуктов его разделения

Потоки	Объемная доля компонента, %				Объемный расход,* м <sup>3</sup> /ч	Давление, МПа	Температура, К
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			
Крекинг-газ	47,0	24,0	8,2	20,8	10000	3,82	311
Производственный водород	97,0	3,0	—	—	4600	0,785	288
Производственная окись углерода	3,2	96,8	—	—	2100	0,103	288
Пропановая фракция	1,5	3,5	4,0	91,0	2100	0,103	288
Остаточный газ	10,8	14,2	61,7	13,3	1200	0,103	288

\* При T = 273 К и p = 0,101 МПа.

Крекинг-газ, очищенный от H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, при давлении 3,82 МПа поступает в криогенный блок. Здесь он последовательно проходит охлаждение в теплообменниках 1, 2, 3 и змеевике куба колонны низкого давления 4, а затем поступает на разделение в колонну высокого давления 5. При охлаждении в теплообменнике 1 часть разделяемой смеси конденсируется, а образовавшийся конденсат (пропановая фракция) после отделения дросселируется до давления, близкого к атмосферному, и в качестве обратного потока поступает для подогрева в теплообменники 2 и 1.

В нижней части колонны высокого давления 5 происходит получение газообразной фракции H<sub>2</sub> - CO и жидкой фракции CO - CH<sub>4</sub>. Дальнейшее обогащение фракции H<sub>2</sub> - CO водородом осуществляется в верхней части колонны 5. В средней части этой колонны для охлаждения газообразной фракции H<sub>2</sub> - CO используется жидкая фракция CO - CH<sub>4</sub>, которая из куба колонны дросселируется в змеевик, расположенный в середине колонны 5, а затем в верхней части колонны для последующего охлаждения смеси H<sub>2</sub> - CO применяется производственный водород, прошедший последовательное расширение в детандерах 6 и 7.

Часть конденсата, образовавшегося в верхней части колонны 5, собирается в карманах этой колонны, откуда отводится на переохладитель 8, а затем дросселируется и подается на верхнюю тарелку ректификационной колонны низкого давления 4.

Смесь CO - CH<sub>4</sub> разделяется в колонне низкого давления с получением производственной окиси углерода с молярной долей примесей около 3,0% H<sub>2</sub>.

В работе [38], где рассматривается фазовое равновесие системы H<sub>2</sub> - CO - CH<sub>4</sub> в интервале температур 93-113 К и давлений 1,0-3,5 МПа, отмечается, что содержание H<sub>2</sub> в жидкой фазе растет с увеличением температуры и давления. Поэтому с целью уменьшения количе-

Таблица 44

Равновесные составы жидкости (x) и пара (y) в системе водород-окись углерода, молярная доля H<sub>2</sub>, %

p, МПа	68 К		73 К		83 К		88 К	
	x	y	x	y	x	y	x	y
1,013	1,6	—	1,9	—	1,8	—	1,95	55,6
1,217	1,9	—	2,2	—	2,2	—	2,42	65,2
2,026	3,2	98,1	3,6	96,5	3,8	90,2	4,4	85,8
3,039	4,6	98,4	5,3	96,7	5,8	92,0	6,8	88,6
4,052	6,0	98,6	6,9	96,7	7,8	92,7	9,2	89,6
5,065	7,3	98,3	8,4	96,7	9,7	93,0	11,6	90,0
6,078	8,4	98,0	9,8	96,6	11,6	93,0	13,85	89,9
7,091	9,4	97,8	11,5	96,4	13,5	92,8	16,1	89,6
8,104	10,25	97,6	12,4	96,2	15,3	92,4	18,25	89,2
9,117	11,1	93,3	13,5	96,0	17,2	92,0	20,45	88,8
10,130	12,0	97,1	14,6	95,6	19,1	91,4	22,7	88,3
12,156	13,6	96,45	16,8	94,8	23,0	89,8	27,5	87,0
14,182	15,2	95,8	18,8	94,0	27,1	88,0	32,8	84,6
16,208	16,65	95,0	20,7	93,0	31,3	85,6	38,8	80,0
18,234	18,0	94,3	22,7	91,9	35,6	82,6	46,4	70,9
20,260	19,3	93,7	24,8	90,7	41,0	78,4	—	—

ства H<sub>2</sub>, растворенного в жидкой фазе, процесс промывки конвертированного газа жидким CH<sub>4</sub> рекомендуется вести при более низких p и T, т. е. при параметрах, близких к тройной точке CH<sub>4</sub>. Для указанного интервала температур и давлений имеет место прямолинейная зависи-

Таблица 45

Равновесные составы жидкости (x) и пара (y) в системе окись углерода-метан, молярная доля CO, %

T, К	p, МПа	x	y	T, К	p, МПа	x	y	
119,2	0,690	0,4445	0,867	158,1	2,069	0,0992	0,2805	
122,0	0,690	0,210	0,685		2,758	0,209	0,430	
	1,379	0,991	0,9065		4,137	0,456	0,630	
130,4	0,690	0,096	0,443	163,7	2,069	0,0302	0,100	
		0,759	0,122		4,827	0,469	0,506	
		1,379	0,359		0,7575	172,1	2,758	0,035
2,069	0,616	0,883	4,137	0,211	0,339			
138,7	0,690	0,0171	0,1055	4,827	0,3365	0,3985		
				4,963	0,3565	0,373		
144,3	1,379	0,139	0,4462	182,0	4,827	0,1534	0,1975	
	2,069	0,311	0,6345		184,8	4,137	0,0271	0,0509
	2,758	0,475	0,7315			186,0	4,137	0,0157
	3,448	0,6715	0,806		4,619		0,0778	0,1044
3,930	0,7875	0,8365	4,812	0,106	0,108			
149,8	4,137	0,651	0,745					
152,6	1,379	0,0352	0,1405					



мость между равновесными концентрациями компонентов. Состав жидкой фазы описывается зависимостью вида

$$x_{CO} = 1 - x_{CH_4} - (2,34 \cdot 10^{-4}T + 4,384 \cdot 10^{-6}p^{1,3}T^{2,72})(1 - x_{CH_4})^{0,4},$$

где  $x$  — молярная доля компонента в жидкости;  $p$  — давление, МПа;  $T$  — температура, К.

В табл. 44 и 45 приведены данные по фазовому равновесию смесей  $H_2 - CO$  [75] и  $CO - CH_4$  [77], с помощью которых могут быть рассчитаны процессы разделения этих смесей.

Из табл. 44 видно, что при охлаждении смеси  $H_2 - CO$  до температур 68–73 К при давлениях до 10 МПа возможно получение паровой фазы с молярной долей водорода до 96–97%.

#### Список литературы

1. Александров И. А. Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей. — Л.: Химия, 1973. 320 с.
2. Архаров А. М., Марфинский И. В., Минкулин Е. И. Теория и расчет криогенных систем. — М.: Машиностроение, 1978. 415 с.
3. Афанасьева Г. Г., Романова Н. Н. Производство гелия в США. — Химическая промышленность за рубежом, 1971, вып. 5 (101), с. 67–72.
4. Вагатуров С. А. Теория и расчет перегонки и ректификации. — М.: Гостехиздат, 1961. 435 с.
5. Барсук С. Д. Расчет равновесия жидкость — пар в смесях легких углеводородов с азотом при низкой температуре и высоком давлении. — Газовая промышленность, 1973, № 8, с. 47–50.
6. Барсук С. Д., Щакунова Л. Д. Применения модифицированного уравнения состояния Редлиха — Квонга для расчета термодинамических свойств смесей гелия с азотом и легкими углеводородами. — В кн.: Повышение эффективности добычи и транспорта газа. М.: ВНИИГаз, 1976, с. 252–256.
7. Балашов В. П., Шейн Г. Ф. Развитие криогенного машиностроения в СССР. — Химическое машиностроение, 1977, № 10, с. 36–39.
8. Беринга В. И., Колосовский К. А., Лапшинский А. А. Опыт эксплуатации агрегатов очистки конвертированного газа и их модернизация. — Л.: Машиностроение, 1973, с. 5–18. (Тр. Ленинградского университета, № 7).
9. Брандубовский С. С., Момов Я. Д., Татевосян Л. К. Комплексно использовать ценные компоненты газа. — Газовая промышленность, 1978, № 2, с. 4.
10. Бруннауэр С. Адсорбция газов и паров/Пер. с англ. В. П. Беринга и др./ Под ред. М. М. Дубинина. Т. 1. — М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 784 с.
11. Вайсфельд Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972. 720 с.
12. Востерман А. А., Казачинский Я. З., Рабинович В. А. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. — М.: Наука, 1966. 375 с.
13. Востерман А. А., Рабинович В. А. Теплофизические свойства жидкого воздуха и его компонентов. — М.: Изд-во стандартов, 1968. 239 с.
14. Вукалович М. П., Аггунин В. П. Теплофизические свойства двуоксида углерода. — М.: Атомиздат, 1965. 455 с.
15. Гельшерин И. И., Равенпорт Л. Л. Особенности расчета процесса отмычки окиси углерода жидким азотом. — М., 1957, с. 213–218. (Тр. МГИАН, вып. VIII).
16. Геловане Г. А. Установки для производства инертных газов. — Л.: Машиностроение, 1974. 384 с.
17. Гелубов И. Ф. Вязкость газов и газовых смесей. — М.: Физматгиз, 1959. 375 с.
18. Грейсман С. А., Караванова Ж. А., Милевалова Л. Н. Процессы получения водорода из сухих водородосодержащих газов нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов и пути проектирования промышленных установок. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. 62 с.
19. Гуревич Г. Р. О возможности использования метода Чжоу и Сидера в расчетах парожидкостного равновесия природных углеводородных смесей. — Газовое дело, 1972, № 1, с. 30–32.
20. Гусейнова З. Д., Валова Я. Р., Камбаров Ю. Г. Низкотемпературный метод выделения концентрированного водорода из газов пиролиза абсорбцией метана пропаном. — Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1972, № 4, с. 36–38.
21. Гусейнова З. Д., Валова Я. Р., Камбаров Ю. Г. Выделение концентрированного водорода из метано-водородной фракции пирогаза. — Химия и технология топлива и масел, 1971, № 8, с. 13–14.

22. Дюшина Е. В., Захаров Н. Д. Уравнение состояния смеси азот — метан. — Известия вузов СССР. Нефть и газ, 1977, № 1, с. 63—66.
23. Джозе Дж. К. Повышение теплотворной способности природных газов. — Инженер-нефтяник, 1973, № 10, с. 156—159.
24. Жарков К. О., Ермолаева О. Я. Традиционные и новейшие сферы применения продуктов разделения воздуха в народном хозяйстве. — Кислородная промышленность, 1976, вып. 1, с. 1—5.
25. Загорученко В. А., Журвалев А. М. Теплофизические свойства газообразного и жидкого метана. — М.: Изд-во стандартов, 1969. 236 с.
26. Интегральный адиабатический дроссель-эффект газовых смесей при низких температурах/М. Г. Островной, П. Е. Большаков, И. И. Гельперин, Л. Ф. Бродская — М., 1973, с. 135—141. (Тр. МТИАП, вып. 19).
27. Карапетянц М. X. Химическая термодинамика. — М.: Химия, 1975. 584 с.
28. Кафаров В. В. Основы массопередачи. — М.: Высшая школа, 1972. 496 с.
29. Кафаров В. В., Мешалкин В. П., Перов В. Л. Математические основы автоматизированного проектирования химических производств. М.: Химия, 1979. 320 с.
30. Кальцев Н. В. Основы адсорбционной техники. — М.: Химия, 1976. 572 с.
31. Кемпбел Д. М. Очистка и переработка природных газов. — М.: Недра, 1977. 349 с.
32. Ким С. Н., Гухман Л. М. Методы извлечения гелия из природного газа. — В кн.: Прикладная электрохимия и нефтехимия, вып. 55. Тюмень, 1976, с. 113—119.
33. Кислород: Справочник/Под ред. Д. Л. Глизначенко. — М.: Металлургия, 1967, т. 1, 668 с.; 1974, т. 2, 464 с.
34. Клименко А. П. Разделение природных углеводородных газов. — Киев: Техника, 1964. 380 с.
35. Коган В. Б., Фришман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между паром и жидкостью. — М.—Л.: Наука, 1966, кн. 1, 640 с.; 1966, кн. 2, с. 641—1426.
36. Колосовский К. А., Лашинский А. А., Андреев И. А. Типовой агрегат очистки конвертированного газа и внедрение его в производство азотных удобрений. — 1964, 16 с. (ЦИНТИ и ТЭ иссл. по хим. и неф. машиностроению Госком. хим. и нефт. машиностроения при Госплане СССР. Серия ОС-VIII-A. Хим. и нефт. машиностроение).
37. Костомарова М. А., Казанов Е. И., Волкова Н. А. Выделение водорода из газов термической нефтепереработки топлива адсорбционным методом. — М., 1972, с. 60—68. (Тр. ин-та горючих ископаемых. Т. XXVIII, вып. 2).
38. Косков Н. Е., Чебатко Л. А., Рыбачкин В. В. Выделение окиси углерода из газов конверсии метана. — Азотная промышленность, 1977, вып. 6, с. 1—4.
39. Кривошеины поршневые детандеры/Под ред. А. М. Архарова. — М.: Машиностроение, 1974. 240 с.
40. Кузнецов А. А., Кагерманов С. М., Судаков Е. Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. — Л.: Химия, 1974. 344 с.
41. Лавин С. В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. 166 с.
42. Математический расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей/Дж. М. Праунци, К. А. Экерт, Р. В. Орай, Дж. П. О'Коннелл/Пер. с англ. В. И. Ветохина/Под ред. В. М. Платонова. — М.: Химия, 1971. 216 с.
43. Методы расчета по технологии связанного азота/В. И. Атрошенко, В. И. Ковысар, И. И. Гельперин и др./Под ред. В. И. Атрошенко. — Киев: Вища школа, 1978. 312 с.
44. Миллер С. А. Этнлен. Физико-химические свойства. — М.: Химия, 1977. 167 с.
45. Мирончикенко Э. И., Парамонов Н. А. К вопросу выделения технического водорода из отдувочных водородосодержащих газов. — Л.: Машиностроение, 1973, с. 42—45. (Тр. Ленинхиммаша, № 7).
46. Наривский Г. Б. Ректификация воздуха. — М.: Машиностроение, 1978. 248 с.
47. Никитина И. Е., Бельянинов О. А. Очистка гелия. — Газовая промышленность, 1978, № 3, с. 30—38.
48. Никитина И. Е., Губкина Г. Ф., Бельянинов О. А. Применение модифицированного уравнения Редлиха — Квонга расчета термодинамических свойств гелия. — Газовая промышленность, 1972, № 10, с. 44.

49. Основные положения по выбору схем, проектированию и расчету установок для извлечения гелия из природных и попутных нефтяных газов/М. Я. Солнцев, В. А. Куликова, Л. С. Бобе, Ф. Б. Петлюк, О. А. Бельянинов. — В кн.: Некоторые вопросы разделения природных и попутных нефтяных газов. — М., 1962, с. 3—40. (Тр. НИИХиммаша, вып. 39).
50. Очистка газовых смесей от окиси углерода/И. А. Титаренкова, И. А. Лейтос, В. В. Бутов, С. М. Туршу, В. П. Семенов. — Химическая промышленность, 1976, № 2, с. 126—130.
51. Очистка технологических газов/Под ред. Т. А. Семенов, И. Л. Лейтоса. — М.: Химия, 1977. 488 с.
52. Павлович Н. В. Справочник по теплофизическим свойствам природных газов и их компонентов. — М.—Л.: Госэнергоиздат, 1962. 119 с.
53. Переработка и использование газа/Г. А. Саркисянц, О. А. Бельянинов, В. В. Кальцев и др. — М.: Гостоптехиздат, 1962. 218 с.
54. Перспективы производства гелия и серы из природных газов Туркмении/Я. А. Ходжакулиев, В. Ф. Казаков, С. Шабардыев, С. Б. Шанзарова. — Известия АН Туркм. ССР. Серия физ.-техн. и геол. наук, 1977, № 2, с. 88—90.
55. Письмен М. К. Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. — М.: Химия, 1976. 208 с.
56. Платонов В. М., Берго Б. Г. Разделение многокомпонентных смесей. — М.: Химия, 1965. 368 с.
57. Платонов В. М., Момко Я. Д. Прикладная термодинамика смесей легких углеводородных газов. — М.: ГОСИНТИ, 1959. 103 с.
58. Примеры расчетов установок глубокого охлаждения/Под ред. С. С. Будневича. — Л.: Машиностроение, 1972. 288 с.
59. Производство водорода: Обзорная информация. — М.: НИИТЭХИМ, 1974. 63 с. (Серия «Азотная промышленность»).
60. Рабинович Г. Г. Определение констант парожидкостного равновесия углеводородных систем. — Газовое дело, 1972, № 2, с. 19—23.
61. Рабинович В. А., Вассерман А. А., Нелостун В. И. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. — М.: Изд-во стандартов, 1976. 636 с.
62. Рабиш Ф. С., Шалабаев С. А. Перспективы создания гелиодобывающей промышленности на Мангышлаке. — Вестник АН Каз. ССР, 1971, № 10, с. 24—26.
63. Развитие криогенной гелиевой техники за рубежом: Обзорная информация/В. Г. Прохьяко, Б. Д. Краковский, И. С. Гузман и др. — М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1976. 62 с. (Криогенное и кислородное машиностроение. Серия ХМ-6).
64. Разделение воздуха методом глубокого охлаждения/Под ред. В. И. Епифановой и Л. С. Аксельрода. — М.: Машиностроение, 1973, т. 1, 468 с.; 1973, т. 2, 568 с.
65. Рамм В. М. Адсорбция газов. — М.: Химия, 1976. 656 с.
66. Рид Р., Шервал Т. Свойства газов и жидкостей/Пер. с англ.; Под ред. В. Б. Когана. — Л.: Химия, 1971. 702 с.
67. Сергиенкова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров. — М.: Высшая школа, 1969. 416 с.
68. Слободя А. И., Трегубова И. А., Егоров Н. Н. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. — М.: Гостоптехиздат, 1962. 652 с.
69. Сокрица В. Г., Дыхмо Н. М. Растворимость гелия и неона в жидких кислороде, азоте и аргоне. — М.: Машиз, 1964, с. 163—179. (Тр. ВНИИХИМаша, вып. 8).
70. Смородина А. И., Марченко Л. Д., Орлов В. К. Экспериментальное исследование явления захлебывания в условиях противоточной конденсации пара из парогазовой смеси. — М.: Машиностроение, 1973, с. 63—72. (Тр. НПО «Криогемаш», вып. 15).
71. Соболев О. Б., Шахматов В. А., Платонов В. М. Методика расчета на ЭВМ констант фазового равновесия легких углеводородов. — В кн.: Сб. трудов НИИ синт. спиртов и орган. продуктов, М.: НИИСС, 1975, вып. 7, с. 96—101.
72. Современные процессы очистки, осушки и переработки углеводородных газов. — Инженер-нефтяник, 1973, № 4, с. 81—92.
73. Соколов Б. И., Харченко А. А. Особенности использования уравнения Редлиха — Квонга в расчетах фазового равновесия. — Теоретические основы химической технологии, 1976, т. 10, № 3, с. 462—463.

74. Сравнение азотца. Т. 1. — М.: Химия, 1967. 492 с.
75. Сравнение по разделению газовых смесей методом глубокого охлаждения/Под ред. Н. И. Гельперина. — М.: Госхимиздат, 1963. 512 с.
76. Сравнение по физико-техническим основам глубокого охлаждения/Под ред. М. П. Малкова. — М. — Л.: Госэнергоиздат, 1963. 416 с.
77. Сравнение по физико-техническим основам криогеники/Под ред. М. П. Малкова. — М.: Энергия, 1973. 392 с.
78. Сравнение модификаций уравнения состояния Редлиха — Квонга для смесей/Е. И. Соколов, А. А. Харченко, О. Н. Машковская, А. Н. Давыдов. — ЖФХ, 1973, т. 47, № 2, с. 427—429.
79. Сралик В. В., Байкина Т. А. Концентрирование водородосодержащего газа на криогенной установке. — НТРС, Нефтепереработка и нефтехимия, 1977, № 2, с. 26—27.
80. Стабилен В. Н. Ректификационные аппараты. — М.: Машиностроение, 1965. 356 с.
81. Термодинамические свойства азота/В. В. Сычев, А. А. Вассерман, А. Д. Козлов и др. — М.: Изд-во стандартов, 1977. 352 с.
82. Техника низких температур/Под ред. Е. И. Миклукина, И. В. Марфешинной, А. А. Архарова. — М.: Энергия, 1975. 312 с.
83. Технологии связанного азота/Ф. Г. Андреев, С. И. Каргин, Л. И. Козлов, В. Ф. Приставка. — М.: Химия, 1974. 463 с.
84. Торочанников Н. С., Давосин А. П. Получение этилена из коксового газа. — Химическая промышленность, 1959, № 8, с. 658—665.
85. Установки для извлечения гелия из природных и попутных нефтяных газов/М. Я. Солнцев, В. А. Куликова, В. М. Новиков, Л. С. Бобе и др. — В кн. Некоторые вопросы разделения природных и попутных нефтяных газов. Тр. НИИХиммаша, вып. 39. — М., 1962, с. 41—54.
86. Установки получения водорода из метановодородной фракции этиленовых производств/К. А. Колодюченко, В. В. Никифорова, В. А. Слонов, Л. А. Михайлова. — Л.: Машиностроение, 1973, с. 32—42. (Тр. ЛенНИИХиммаша, № 7).
87. Усков И. П. Установки, машины и аппараты криогенной техники. Ч. 1. — М.: Пишчевая промышленность, 1976. 343 с.
88. Фазовое равновесие газов конверсии метана с повышенным содержанием окиси углерода/М. Р. Дьячков, С. Э. Фрейфельд, С. Е. Калинин, И. И. Гельперин. — В кн.: Химия и технология азотных удобрений. Тр. ГИАП, вып. XXV — М., 1974, с. 27—29.
89. Фазовое равновесие продувочных газов цикла синтеза аммиака/М. Р. Дьячков, С. Э. Фрейфельд, С. Е. Калинин, И. И. Гельперин. — В кн.: Химия и технология азотных удобрений. Тр. ГИАП, вып. XXV — М., 1974, с. 20—26.
90. Фастовский В. Г., Романский А. Е., Петровский Ю. В. Инертные газы. — М.: Атомиздат, 1972. 352 с.
91. Филатов Л. П. Подобие свойств веществ. — МГУ, 1978. 256 с.
92. Физико-химия Д. Н. Инертные газы. — М.: Изд-во АН СССР, 1961. 198 с.
93. Харахорин Ф. Ф. Равновесие жидкость — пар в системах азот — гелий и гелий — метан. — ИФЖ, 1959, т. 2, № 9, с. 24—29.
94. Харахорин Ф. Ф. Равновесие жидкость — пар в системе гелий — метан. — ИФЖ, 1959, т. II, № 5, с. 55—59.
95. Холланд И. Д. Многокомпонентная ректификация. — М.: Химия, 1969. 351 с.
96. Цемлерберг Н. В. Теплопроводность газов и жидкостей. — М.: Госэнергоиздат, 1963. 408 с.
97. Шольц Вальтер Х. Низкотемпературные процессы выделения водорода. — В кн. Производство водорода, включая процессы газификации нефтепродуктов. VIII Мировой нефтяной конгресс. — М.: Внешторгиздат, 1971, с. 19—44.
98. Эффект Джоуля — Томсона газовых смесей при низких температурах. V. Трехкомпонентные системы/И. И. Гельперин, П. Е. Большаков, М. Г. Остронов, А. А. Соколова. — В кн.: Термодинамические и термодинамические константы. — М.: Наука, 1980, с. 8—16.
99. Якушев В. П. Геология гелия. — Л.: Недра, 1968. 232 с.
100. Chang S. D., Lu B. C. — Y. Generalized virial equation of state and its application to vapor-liquid equilibria at low temperatures. Advances in Cryogenic Engineering, v. 17. — N. Y.-London, 1972, p. 255—269.
101. Christensen L. J., Fredenslund A. Vapor-liquid equilibria of the CH<sub>4</sub>-Ar-CO system. — Cryogenics, 1974, v. 14, N 1, p. 10—14.
102. Dewling G. R., Todd W. G. Comparing vapor-liquid equilibrium correlations. — Chemical Engineering, 1973, v. 80, N 7, p. 115—120.
103. Duceonant M. La separation cryogénique et l'adsorption appliquées à la purification des gaz et en particulier à la production d'hydrogène. Chemie et industrie — Génie chimique, 1971, v. 104, N 21, p. 2677—2681.
104. Edmister W. C. Applied Hydrocarbon Thermodynamics. — Houston, Texas, Gulf Publ. Co., 1961.
105. Elshayal I. M., Lu B. C. — Y. Vapor-liquid equilibrium data for nitrogen-argon-oxygen mixture. Chemical and Engineering Data, 1971, v. 16, N 1, p. 31—37.
106. Engineering Data Book. Natural gas processors suppliers association, Tulsa, 1967, 310 p.
107. Fabian R., Förg W. Moderne Flüssig-Stickstoff-Wäsche zur Endreinigung von NH<sub>3</sub>-Synthesegas bei hohen Drücken. — Linde Berichte aus Technik und Wissenschaft, 1975, N 36, Mai, S. 9—14.
108. Fabian R., Förg W. Liquid nitrogen wash cleans up high-pressure NH<sub>3</sub>-synthesis gas. — Process Engineering, 1974, v. 9, N 9, p. 89—91.
109. Flynn T. M., Smith C. N. Trends in cryogenic fluid production in the United States. Advances in Cryogenic Engineering, v. 17. — N. Y. — London, 1972, p. 1—7.
110. Förg W. Hydrogen purification at low temperatures. — Chemical and Process Engineering, 1971, v. 52, N 2, p. 57—68.
111. Garwin I. Cryogenic natural gas processing. — Cryogenics and industrial gases, 1970, v. 5, N 6, p. 23, 25—27, 29, 31.
112. Haslam A. Which cycle for H<sub>2</sub> recovery? — Hydrocarbon Processing, 1972, v. 51, N 3, p. 101—104.
113. Haslam A., Brook P., Isalaki H. Recycle H<sub>2</sub> in NH<sub>3</sub> purge gas. — Hydrocarbon Processing, 1976, v. 55, N 1, p. 103—106.
114. Hauss H. Die Rectisol-Stickstoffwäsche-Verfahren zur Herstellung von Ammoniak-Synthesegas. — Chem.-Anlagen + Verfahren, 1970, N 10, S. 59—62.
115. Heck C. K., Hiza M. J. Liquid-vapour equilibrium in the system helium-methane. — AIChE Journal, 1967, v. 13, N 3, p. 593—599.
116. Hydrogen and carbon monoxide. — Hydrocarbon Processing, 1971, v. 50, N 11, p. 64.
117. Hydrogen purification. — Hydrocarbon Processing, 1972, v. 51, N 9, p. 221.
118. Inoue A. Liquid oxygen production using LNG cold. — Chemical Economy and Engineering Review, 1971, v. 3, N 12, p. 13—17.
119. Jones J. K., Stacey J. M. Recovery and liquefaction of helium from natural gas in Poland. — Applications of Cryogenic Technology, 1973, v. 5, p. 129—143.
120. Karwat E. Adschiden von Wasserstoff aus Konsenfengas in Regeneratozen. — Erzeugen von Reinwasserstoff. Erdöl und Kohl, 1964, Bd. 17, N 6, S. 439—447.
121. Kataoka H. Use the cold in LNG. — Hydrocarbon Processing, 1974, v. 53, N 11, p. 97—102.
122. Kates C. H., Stewart H. A. PSA hydrogen plants — how well have they performed. — Cryotech '73. Prod. and use Ind. gases, Guildford, 1974, p. 78—84.
123. Kinsley A. J., Hiza M. J., Miller R. S. Liquid-vapour equilibria research on systems of interest in cryogenics — A survey. Cryogenics, 1973, v. 13, N 10, p. 575—598.
124. Knapp H. Eine Anlage zur Gewinnung und Verflüssigung von Helium aus Erdgas. — Kältetechnik-Klimatisierung, 1969, Bd. 21, N 9, S. 276—279.
125. Kraus H. Gewinnung von Helium durch Tieftemperaturzerlegung von Erdgasen. GWF — Gas/Erds, 1973, v. 114, N 7, S. 345—350.
126. Lemke J. M. Predict K-values at low temperatures: Part I. — Hydrocarbon Processing, 1969, v. 48, N 9, p. 167—172.
127. Lusk D. I. Poland's natural gas will fuel major helium buildup. — Chemical Engineering, 1974, v. 81, N 26, p. 80—81.
128. Lu B. C. — Y., Hsi C., Chang S. — D., Tsang A. Volumetric properties of normal fluids at low temperatures: an extension of Pitzer's generalized correlation. — AIChE Journal, 1973, v. 19, N 4, p. 748—759.
129. McCarty R. D. Thermophysical properties of helium-4 from 2 to 1500K with

pressures to 1000 atmospheres. — U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Techn. Note, 1972, N 631, VI, 155 p.

130. Numoto A. Hydrogen recovery by cryogenic separation. — CEER, 1970, v. 2, N 11, p. 15–22.

131. Pitzer K. S. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. I Theoretical basis and virial coefficients. — Journal of the American Chemical Society, 1955, v. 77, N 13, p. 3427–3432.

132. Pitzer K. S., Lippmann D. Z., Curl J. R. F. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. II Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization. — Journal of American Chemical Society, 1955, v. 77, N 13, p. 3433–3440.

133. Redlich O., Kwong J. N. S. On the thermodynamics of solutions. V An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. — Chemical Reviews, 1949, v. 44, N 2, p. 233–244.

134. Phodes H. L., DeVaney W. F., Tally P. C. Phase-equilibria data for helium-methane in the vapor-liquid and fluid-fluid region. — Journal of Chemical and Engineering Data, 1971, v. 16, N 1, p. 19–23.

135. Roder H. M., McCarty R. D., Johnson V. J. Liquid densities of oxygen, nitrogen, argon and parahydrogen. — U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Techn. Note, 1972, N 361, 133 p.

136. Rubemann M., Harmens A. Bibliography of vapour-liquid equilibrium of low boiling mixtures and notes on K-value correlation. — Transaction of Institution Chemical Engineers, 1976, v. 45, N 9.

137. Sabnis S. T., Wenzel L. A. Joule-Thomson effects for mixtures of helium-nitrogen-methane and hydrogen-nitrogen-methane. — AIChE Journal, 1971, v. 17, N 6, p. 1372–1380.

138. Sato S., Numata A. Trends in cryogenic gas separation and liquefaction plants. — Chemical Economy and Engineering Review, 1974, v. 6, N 12, p. 10–21.

139. Sood C. K., Haselden G. G. Prediction methods for vapour-liquid equilibria in multicomponent cryogenic mixtures. — Cryogenics, 1970, v. 10; N 3, p. 199–207.

140. Streich M. N<sub>2</sub> removal from natural gas. — Hydrocarbon Processing, 1970, v. 49, N 4, p. 86–88.

141. Streich M., Dalmer P. Recovery of (rare gases) in air separation and ammonia plants. Cryotech '73 proceedings, 1974, p. 31–36.

142. Tully P. C., Stroud L. Vapour-liquid equilibria data for a helium-nitrogen-methane mixture from 80 to 144K and pressures to 1200 psia. — Report of Investigations, N 8181, Bur. Mines U. S. Dep. Inter., 1976, 14 p.

143. Ueda M. Manufacture of liquid oxygen using LNG coldness. — Chemical Economy and Engineering Review, 1970, v. 2, N 12, p. 9–14.

144. Utilization of LNG cold. — Chemical Economy and Engineering Review, 1972, v. 4, N 11, p. 19–22, 24.

145. Woensche R. Nitrogen removal and raw helium recovery in natural gas processing plants. Advances in Cryogenic Engineering, v. 21. — N. Y. — London, 1975, p. 434–449.

146. Zeller H., Scholz W. Wasserstoffgewinnung aus Raffinerieabgasen. — Erdöl und Kohle, 1967, N 3, S. 200–203.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Глава I. Теплофизические свойства газовых смесей и основы расчета низкотемпературных процессов . . . . .	5
1. Теплофизические свойства газов и их смесей . . . . .	5
2. Использование принципа соответственных состояний для определения теплофизических свойств многокомпонентных смесей . . . . .	11
3. Определение равновесных параметров состояния паровой и жидкой фаз . . . . .	24
4. Основы расчета некоторых низкотемпературных процессов для газовых смесей . . . . .	26
Глава II. Методы низкотемпературного разделения газовых смесей . . . . .	31
5. Основы теории массопередачи . . . . .	32
6. Непрерывная конденсация . . . . .	37
7. Абсорбция . . . . .	46
8. Адсорбция . . . . .	52
9. Ректификация . . . . .	57
10. Основы составления и расчета энергетических балансов газоразделительных установок . . . . .	74
Глава III. Установки для разделения конвертированного и коксового газов . . . . .	78
11. Низкотемпературная очистка конвертированного газа . . . . .	79
12. Установки для разделения коксового газа . . . . .	96
13. Некоторые вопросы расчета установок разделения конвертированного и коксового газов . . . . .	107
Глава IV. Криогенная очистка и разделение водородосодержащих газов . . . . .	117
14. Структура потребления водорода в промышленности и источники сырья для установок низкотемпературного извлечения водорода . . . . .	118
15. Криогенные методы извлечения водорода из водородосодержащих газов . . . . .	121
16. Некоторые типы криогенных установок для разделения водородосодержащих газов . . . . .	128
Глава V. Установки для извлечения гелия из природных и попутных нефтяных газов . . . . .	141
17. Общие принципы построения отдельных узлов и схем установок для извлечения гелия . . . . .	144
18. Установки для извлечения гелия из богатых гелионосных природных газов . . . . .	157
19. Установки для выделения гелия из природных газов со средним содержанием в них гелия . . . . .	162
20. Установки для извлечения гелия из попутного нефтяного газа . . . . .	169
Глава VI. Разделение отдувочных газов аммиачных производств . . . . .	171
21. Состав отдувочных газов . . . . .	—
22. Установки для извлечения аргона из отдувочных газов синтеза аммиака . . . . .	172
23. Установки для извлечения гелия из отдувочных газов аммиачных производств . . . . .	177
24. Установки для комплексного разделения отдувочных газов цикла синтеза аммиака . . . . .	182
Глава VII. Установки для криогенной очистки и разделения ряда других газовых смесей . . . . .	185
25. Установки низкотемпературного удаления азота из природного газа . . . . .	—
26. Использование холода, получаемого при регазификации сжиженного природного газа в воздуходелительных установках . . . . .	194
27. Криогенные установки для выделения окиси углерода и водорода . . . . .	200
Список литературы . . . . .	209

ИБ № 1992

ЛЕОНИД АЛЕКСЕВИЧ АКУЛОВ

**УСТАНОВКИ  
ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ  
ГАЗОВЫХ  
СМЕСЕЙ**

Редактор Е. Г. Лукин  
Художественный редактор С. С. Введенцова  
Технический редактор Т. Н. Витюнская  
Корректор В. В. Румянцева  
Обложка художника В. Н. Петушкова

Сдано в набор 16.06.81. Подписано в печать 25.10.82. М-41978. Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага офсетная. Гарнитура таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 14,06. Тираж 1500 экз. Заказ № 76. Цена 70 коп.

Ленинградское отделение ордена Трудового Красного Знамени издательства «Машиностроение»  
191063, Ленинград, ул. Державинского, 10

Отпечатано Московской типографией № 9 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. Москва, Вольная ул., д. 40 с двенадцатого отделения Октябрьской Революции, ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского производственно-технического объединения «Печатный Двор» имени А. М. Горького Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 197136, Ленинград, Милославский пр., 15