

Практическое занятие № 12. Очистка газов от монооксида углерода

Цель работы: ознакомиться с методами очистки газов от монооксида углерода, произвести расчеты материального баланса протекающих реакций.

1. Абсорбционная очистка

В качестве абсорбентов монооксида углерода (СО) используют растворы солей следующих кислот:

- уксусной (медно-ацетатный раствор);
- муравьиной (формиатный раствор);
- угольной (карбонатный раствор).

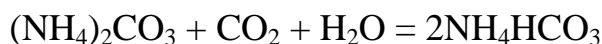
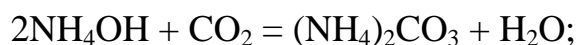
Широкое применение в качестве абсорбента нашли медно-аммиачные растворы.

В процессе абсорбции монооксид углерода под высоким давлением поглощается в противоточном абсорбере раствором комплексного медно-аммиачного соединения по схеме, представленной на рис. 1.

В абсорбере протекает следующая основная реакция:



Раствор слабощелочной, вследствие чего одновременно поглощается и диоксид углерода по схемам:



Процесс абсорбции протекает интенсивно при повышенном давлении и низкой температуре: давление порядка 32 МПа, а в более старых технологических схемах – 12 МПа, температура – от 0 до 20 °С (при более низких температурах возможна кристаллизация).

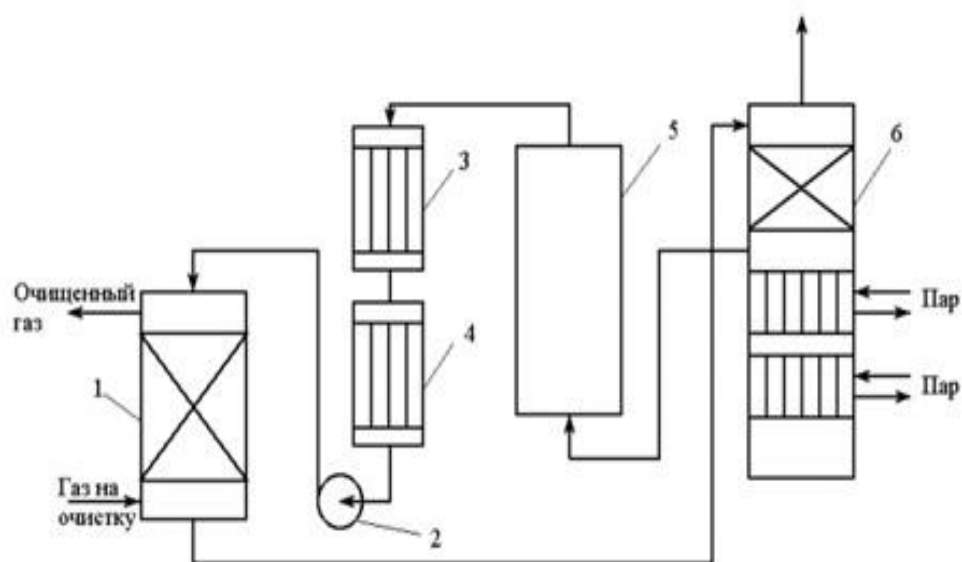


Схема установки медно-аммиачной очистки газов

1 - абсорбер; 2 - насос; 3 - водяной холодильник; 4 - аммиачный холодильник
5 - емкость; 6 - десорбер

Рис. 1. Схема установки медно-аммиачной очистки газа

Регенерацию медно-аммиачного раствора (МАР) проводят путем снижения давления и нагревания раствора. В результате предварительного дросселирования медно-аммиачного раствора до 0,8 МПа из него удаляются растворенные H_2 и N_2 . При дальнейшем дросселировании до 0,1 МПа и нагревании раствора до 80 °С происходит разложение медноаммиачного комплекса и выделение CO .

Для нагревания отработанного раствора до 60 °С используют отходящий регенерированный раствор, а для окончательного нагрева до 77–79 °С – пар. Регенерированный раствор охлаждают последовательно поступающим отработанным раствором, оборотной водой в теплообменнике 3 и испаряющимся жидким аммиаком в холодильнике 4, после чего регенерированный раствор направляют на абсорбцию.

При регенерации раствор теряет часть NH_3 , который необходимо пополнять.

Недостатки: сопутствующее поглощение двуокиси углерода, потери аммиака при регенерации раствора и с очищенным газом при абсорбции, выпадение осадков металлической меди и основного карбоната меди, загрязнение окиси углерода аммиаком и коррозия аппаратуры.

2 Каталитическое обезвреживание (дожигание)

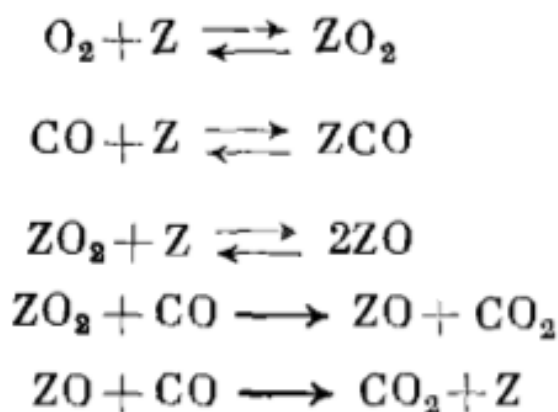
Метод каталитического обезвреживания заключается в проведении окислительно-восстановительных процессов при температуре 75—500 °С на поверхности катализаторов. В качестве носителей металлов, используемых как катализаторы (платина, палладий, осмий, медь, никель, кобальт, цинк, хром, ванадий, марганец), применяются асбест, керамика, силикагель, пемза, оксид алюминия и др. Срок службы катализатора 1–3 года.

Однако наряду с оксидом углерода в зависимости от условий конкретного производства в газах могут содержаться и другие токсичные компоненты: диоксид серы, оксиды азота, пары различных углеводородов. Кроме того, в них обычно присутствуют диоксид углерода, кислород, азот, пары воды и часто механические примеси в виде различных пылей. Некоторые из указанных компонентов могут быть ядами для катализаторов.

На эффективность процесса оказывает влияние начальная концентрация обезвреживаемого соединения, степень запыленности газов, температура, время контакта и качество катализатора. Наиболее целесообразное использование метода при обезвреживании газов с концентрацией CO не более 10–50 г/м³.

Для платинового катализатора концентрация CO должна быть 2–3%. При более высоких концентрациях возможно образование вторичных продуктов (H₂, CH₄ и др.).

Химические превращения протекают по схеме:



Z – катализатор.

Процесс очистки газовых смесей с высоким содержанием CO осуществляется с использованием реакции водяного газа (конверсией с водяным паром), проводимой в присутствии окисных железных катализаторов:



Промышленный катализатор конверсии имеет форму таблеток размером 6,4x6,4 или 9,6x9,6 мм. Он содержит от 70 до 85 % Fe_2O_3 и 5–15 % промотора Cr_2O_3 . Катализатор относительно устойчив в присутствии сернистых соединений при непродолжительном воздействии капельной влаги. Он сохраняет активность вплоть до 600 °С. В случае высоких концентраций СО в исходном газе катализатор в контакторе располагают в несколько слоев, причем необходимо предусмотреть меры для отвода тепла между слоями. Схема процесса представлена на рис. 2.

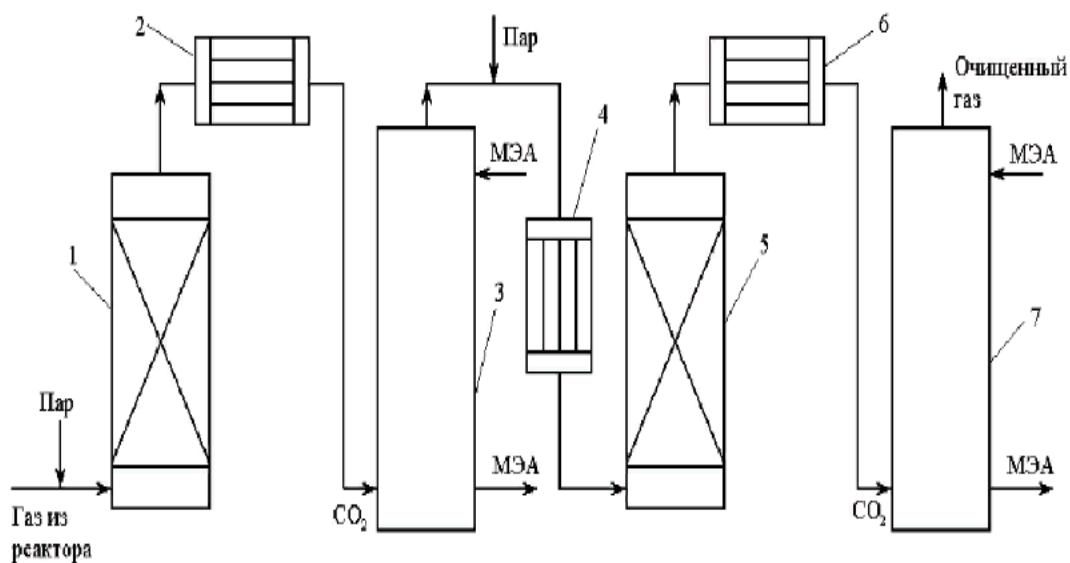


Рис. 2. Схема установки для очистки газов от оксида углерода реакцией водяного газа: 1 – конвертор СО первой ступени; 2, 6 – холодильники; 3 – абсорбер CO_2 первой ступени; 4 – нагреватель газа; 5 – конвертор СО второй ступени; 7 – абсорбер CO_2 второй ступени

Газовую смесь, образованную в результате конверсии природного газа с паром и содержащую водород, оксид и диоксид углерода, после выхода из реактора конверсии охлаждают добавкой водяного пара до 370 °С и пропускают через конвертор первой ступени 1. Здесь в присутствии катализатора 90–95% СО превращается в CO_2 с образованием эквивалентного количества водорода.

Газ охлаждают в водяном холодильнике 2 до 35–40 °С и извлекают из него диоксид углерода этаноламином. Очищенный газ подогревают, добавляют необходимое количество водяного пара, снова подвергают конверсии и очистке от образовавшегося CO_2 . С целью получения водорода повышенной чистоты иногда процесс проводят в три

ступени. После третьей ступени газ имеет состав: 99,7 % (об.) H_2 ; 0,02 % CO ; 0,01 % CO_2 ; 0,27 % CH_4 .

Достоинства метода:

- рабочая температура каталитического процесса существенно ниже температуры термического дожигания;
- более мягкие условия эксплуатации оборудования, и как следствие более длительный срок его службы;
- многолетняя устойчивость катализатора;
- возможность регенерации катализатора;
- возможность переработки катализатора с целью извлечения драгоценных металлов.

Недостатки метода:

- перед абсорбцией газ должен быть осушен;

Сравнивая два метода, можно сделать выводы об их эффективности, которые представлены в таблице 1.

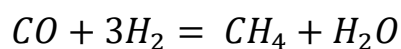
Таблица 1 – Сравнительная характеристика двух методов очистки

Параметр оценки	Абсорбционная очистка газов MAP	Каталитическое окисления
Степень очистки	до 60 %	Высокая степень очистки до 99,9%
Температурный интервал	0–80 °С	75–500 °С
Образование побочных продуктов	Выпадение осадков металлической меди и карбоната меди	Взаимодействие катализатора с продуктами окисления; взаимодействие продуктов реакции между собой (при высоких температурах)
Концентрация	3–5 %	Невысокие концентрации (2–3 % об.)
Технологические и технические недостатки	Коррозия аппаратуры, необходимой для регенерации.	Необходимость равномерного распределения потока по слою катализатора

3. Метанирование

CO не выделяют, а превращают его в метан.

Остаточное содержание CO – 0,5 %, и вместо удаления его обезвреживают (деактивируют, как катализаторный яд) реакцией, обратной конверсии метана (метанирование):



Процесс проводят при низкой температуре (500–550 К) с использованием никелевого катализатора при большом избытке водорода.

Технологическая схема состоит из одного аппарата. После стадии МЭА-очистки газ подогревают и направляют в реактор, содержащий никелевый катализатор. Так как содержание CO мало и адиабатический разогрев составляет лишь несколько десятков градусов, используют однослойный реактор.

Задание на расчет: произвести расчеты материального баланса указанных в методических рекомендациях процессов очистки по каждому методу, в расчете на 100 кг CO