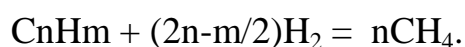


## Практическая работа № 13. Очистка газов от углеводородов методом каталитического деструктивного гидрирования

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

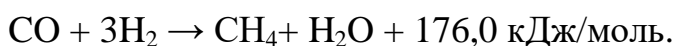
Суть процесса. Одним из методов получения чистого метана является каталитическое деструктивное гидрирование парафиновых и нафтеновых углеводородов по экзотермическим реакциям типа:



Процессы каталитического расщепления сложных углеводородных молекул в среде водорода с разрывом связей —С—С— и последующим гидрированием образовавшихся фрагментов известны под названиями гидрокрекинга и деструктивного гидрирования.

Кинетика реакций деструктивного гидрирования сложных углеводородов до метана при температурах выше 300 °С в отсутствие побочных реакций, приводящих к сажеобразованию, изучена рядом авторов. Расчеты показали, что при атмосферном давлении в интервале температур 400–1100 К реакции, описываемые уравнением, представленным выше, необратимы.

Гидрирование высших гомологов метана протекает на никелевом катализаторе в среде водорода при 573–623 К. Этот процесс является экзотермическим:



При полном гидрировании объем расходуемого водорода составляет 10–12 % общего объема очищаемого газа.

Чем больше углеродных атомов в молекуле исходного углеводорода, тем легче (быстрее) он подвергается деструктивному гидрированию. Отсюда следует, что можно

осуществлять частичную очистку природного газа от высших углеводородов (включая пропан) и на 70 % от этана.

Проведение неполного селективного гидрирования упрощает процесс очистки и удешевляет себестоимость очищенного природного газа. Производительность установки в этом случае может быть увеличена в 2 раза. Расход водорода на селективное гидрирование гомологов метана, начиная с пропана, составляет 5–8 % от объема очищаемого природного газа.

Чтобы предотвратить расщепление метана до образования сажи, процессы полного и селективного гидрирования гомологов метана проводят в некотором избытке водорода. При этом содержание водорода в очищенном газе составит около 2 %. Для снижения концентрации избыточного водорода процесс деструктивного гидрирования углеводородов целесообразно проводить под давлением.

Хотя гидрирование парафиновых углеводородов можно проводить над любым промышленным алюмоплатиновым катализатором реформинга, для усиления изомеризирующей способности прибегают к модифицированию катализаторов. В качестве гидрирующих компонентов таких катализаторов обычно используются платина, палладий или никель, в качестве кислотных компонентов – фторированная или хлорированная окись алюминия, алюмосиликаты. Установлено, что с уменьшением концентрации никеля значительно снижается каталитическая активность катализатора.

Смешанные катализаторы ГИАП-12 и ГИАП-5В, содержащие 36–38 и 22–23 % окиси никеля, несколько менее активны, но более устойчивы к дезактивации сернистыми соединениями. При 0 °С возможно восстановление активности никелевых катализаторов азотоводородной смесью.

При повышении давления и постоянной температуре и объемной скорости степень очистки природного газа от высших углеводородов может быть увеличена в 1,5–2 раза.

В качестве аппаратов для деструктивного гидрирования могут быть рекомендованы реакторы кожухотрубчатого типа, в которых легко поддерживается требуемый температурный режим по высоте слоя катализатора. Гидрирование может проводиться и в полочном реакторе при условии подогрева каждой полки.

Принципиальная схема процесса представлена на рисунке 1.

Природный газ при 25 °С и давлении 12 кгс/см<sup>2</sup> поступает в объёмный сепаратор, где отделяется газовый конденсат, и после смешения с продувочными газами направляется в трубное пространство кожухотрубчатого теплообменника, где нагревается до 255 °С за счёт тепла очищенного газа. В змеевиковом подогревателе температура газа возрастает до 350 °С за счёт тепла топочных газов, образующихся при сгорании

природного газа. При 335 – 350 °С газ очищается от серосодержащих примесей поглотителями на основе окиси цинка. Очищенный газ далее направляется в реакторы деструктивного гидрирования и через теплообменник поступает на дальнейшую переработку.

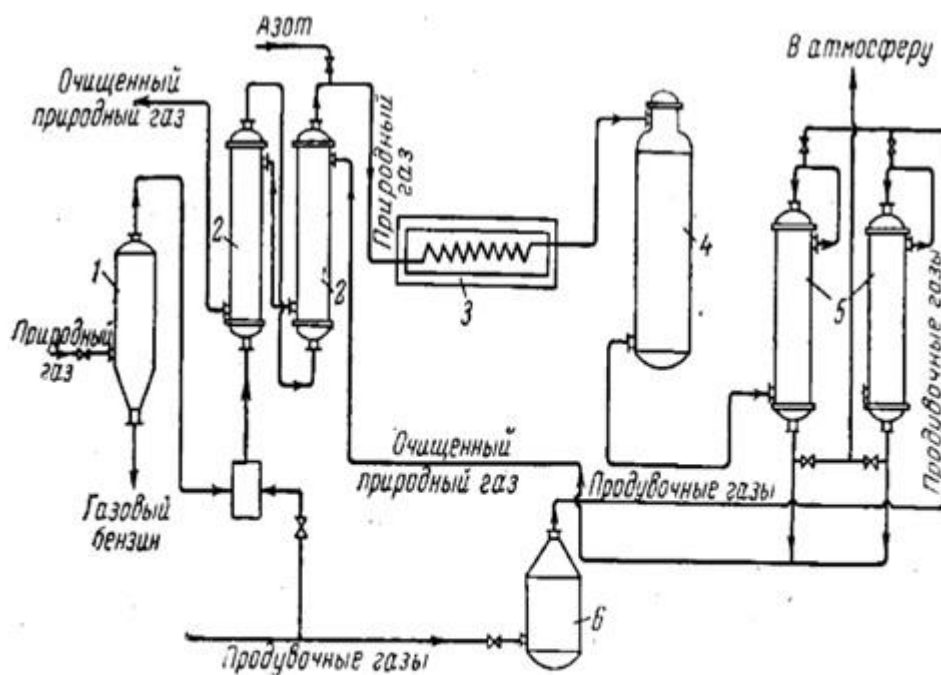


Схема установки стабилизации состава природного газа методом деструктивного гидрирования:

1 — объемный сепаратор; 2 — теплообменник; 3 — подогреватель природного газа; 4 — адсорбер сероочистки; 5 — реакторы деструктивного гидрирования; 6 — камера разогрева.

Рис. 1. Принципиальная схема

#### Регенерация катализатора.

Регенерация катализатора гидрирования проводится при 400–500 °С водородсодержащими газами, нагреваемыми в специальной камере путем сжигания части газа с воздухом. В качестве водородсодержащих газов могут применяться продувочные газы синтеза аммиака, азотоводородная смесь, подготовленная для синтеза аммиака, и др.

#### Область применения.

Очистка газов от углеводородов востребована на объектах нефтегазовой и химической промышленности.

#### Достоинства.

Достоинством метода гидрирования является то, что он позволяет получать газ любой степени чистоты.

Недостатками являются необходимость работы на чистом воздухе, сложность технологической схемы, относительно большие капитальные затраты и необходимость тонкой очистки газа от сернистых соединений.

## **Методы каталитической и термической очистки газов**

Токсические пары органических веществ подвергают деструктивной каталитической очистке.

Катализаторы для таких процессов готовят на основе меди, хрома, кобальта, марганца, никеля, платины и др. металлов. В отдельных случаях применяют природные материалы.

Среди катализаторов условно различают цельнометаллические, смешанные, керамические, насыпные.

Используемые в практике установки каталитической очистки различают конструкцией контактных аппаратов, способами повышения до необходимого уровня температуры поступающих газов, используемыми катализаторами, приемами рекуперации тепла, наличием рецикла обезвреженных газов.

## **Адсорбция паров летучих растворителей**

Улавливание паров возможно любыми мелкопористыми адсорбентами: активными углями, силикагелями, алюмогелями, цеолитами, пористыми стеклами и т.п.

Однако активные угли, являющиеся гидрофобными адсорбентами наиболее предпочтительны для решения этой задачи: при относительной влажности очищаемых паровоздушных или парогазовых потоков до 50 % влага практически не влияет на сорбируемость паров органических растворителей.

Рентабельность адсорбционных установок с использованием активных углей зависит от концентрации в очищаемых газах паров летучих органических растворителей.

Поглощение паров летучих растворителей можно проводить в стационарных (неподвижных), кипящих и плотных движущихся слоях поглотителя, однако в производственной практике наиболее распространенными являются рекуперационные установки со стационарным слоем адсорбента, размещаемым в вертикальных, горизонтальных или кольцевых адсорберах.

Адсорберы вертикального типа обычно используют при небольших потоках, подлежащих очистке паровоздушных (парогазовых) смесей, горизонтальные и кольцевые аппараты служат, как правило, для обработки таких смесей при высоких (десятки и сотни тысяч кубометров в час) скоростях потоков.

С целью достижения более глубокой очистки обрабатываемых потоков от паров летучих растворителей используют комбинированные методы, сочетающие различные

процессы.

Задание на расчет: произвести расчеты материального баланса указанных в методических рекомендациях процессов очистки по каждому методу, в расчете на 100 кг  $\text{CH}_4$