

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Оптимизация технологии получения синтез-газа из метана агрегата
синтеза метанола ООО «Томет»»»

Студент

И.Э.Зотова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В.Чариков

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий

кафедрой д. х. н. профессор Г.И. Остапенко _____

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ___ » _____ 2019 г.

Тольятти 2019г.

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 48 с., 3 рисунков, 16 таблиц, использовано 33 источника, 5 л. графического материала.

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА, СИНТЕЗ – ГАЗ, ПЕЧЬ, РЕАКЦИОННЫЕ ТРУБЫ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА

Цель работы: Оптимизация технологии получения синтез-газа из метана агрегата синтеза метанола ООО «Томет»

Графическая часть работы выполнена на 5 листах и включает в себя технологическую схему паровой конверсии природного газа, печь риформинга, таблицу теплового баланса проектируемой установки, достоинства и недостатки аппаратов для систем газ-твердый катализатор, реакции парового риформинга.

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса производства синтез-газа, параметры процесса, характеристика сырья и продуктов процесса.

В технологической части проведен анализ существующей технологии получения синтез-газа на ООО «Томет».

В расчетной части приведены расчеты материального и теплового балансов существующей установки и проектируемой.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Теоретическая часть	6
1.1 Физико-химические основы процесса	6
1.1.1 Катализаторы процесса	9
1.1.2 Кинетика процесса	11
1.1.3 Механизм конверсии природного газа	14
1.2 Основное технологическое оборудование и оптимизация процесса	16
1.3 Характеристика сырья и продуктов процесса	21
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	24
2.1 Описание технологической схемы	24
2.1.1 Гидросероочистка природного газа	24
2.1.2 Риформинг метана до синтез-газа	25
2.1.3 Компримирование синтез-газа и синтез метанола	26
2.1.4 Ректификация метанола-сырца	29
2.2. Аналитический контроль производства	30
2.3 Безопасность и экологичность процесса	31
2.4 Возможности модернизации конструкции печи риформинга	33
3 РАСЧЕНТАЯ ЧАСТЬ	35
3.1 Материальный баланс существующей установки	35
3.2 Тепловой баланс существующей установки	39
3.3 Материальный баланс проектируемой установки	43
3.4 Тепловой баланс проектируемой установки	44
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	47
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	48

ВВЕДЕНИЕ

В прошлом синтез-газ почти исключительно добывался из угля и назывался водным газом. Данная технология была впервые реализована в 30-х годах XIX века и к 50-ым годам XX века получила всемирное распространение. В дальнейшем стали развиваться новые методики синтеза из нефти и природного газа, которые вытеснили первоначальный способ.

В химической промышленности его применяют в качестве сырья для производства («синтеза») различных продуктов, например, для производства метанола или аммиака (путем синтеза N_2 и H_2). В качестве сырья используют такие виды топлива, как углерод, нефть, нефтяные остатки, природный газ, а также древесину, торф и биомассы, вступающие в реакцию с водяным паром, воздухом, O_2 или CO_2 . Помимо CO и H_2 , синтез-газ может содержать CO_2 , H_2O , N_2 , метан и высококипящие углеводороды.

Сегодня природный газ является наиболее важным основным сырьем для производства синтез-газа. Между тем, во всем мире работают первые небольшие установки для получения синтез-газа или чистого водорода с «нейтральным выбросом CO_2 » посредством газификации отходов и биомассы. В таблице 1 представлен обзор основных областей применения синтез-газа.

Современные разработки технологий получения синтез-газа основаны не только на газификации угля и нефти, но и переработке бытовых и сельскохозяйственных отходов. Таким образом, в перспективе мусороперерабатывающие заводы могут стать производителями синтез-газа.

Что касается промышленного потребления синтез-газа, то наибольшее его количество расходуется для получения метанола (более 50%), продуктов оксосинтеза (15%) и уксусной кислоты (10-15%).

Таблица 1 - Область применения синтез-газа

H_2	Различные гидрогенизации, например, гидрогенизация жира, десульфурация в процессах переработки топлива
H_2, N_2	Аммоний
CO	Фосген, поликарбонат, муравьиная кислота
H_2 и CO в разделенных потоках	Уксусная кислота, промежуточные продукты для производства пенополиуретанов
Смесь H_2 и CO	Оксо-спирты, восстановительный газ для сталелитейной промышленности, топливо для газовых турбин, синтетическое топливо из природного газа
Смесь H_2, CO и CO_2	Метанол

В России 50% природного газа используется в производстве энергоресурсов, тогда как в Европейской части страны 80% в производстве электроэнергии. Таким образом, только малая часть добываемого природного газа (примерно 2%) применяется в производстве нефтехимических продуктов или в качестве моторного топлива.

Целью работы является модернизация реактора первичного риформинга агрегата синтеза метанола М-450 на производстве ООО «ТОМЕТ».

Для достижения поставленной цели необходимо:

1. Изучить физико-химические основы конверсии природного газа в синтез-газ производства метанола, в т.ч. механизм, кинетику и катализаторы процесса;

2. Изучить технологию действующей установки паровой конверсии природного газа в синтез-газ ООО «Томет»;

3. Рассмотреть возможности модернизации технологической схемы процесса;

4. Предложить возможные модернизации технологической схемы процесса;

5. Произвести расчеты материальных и тепловых балансов для действующей и проектируемой технологий.

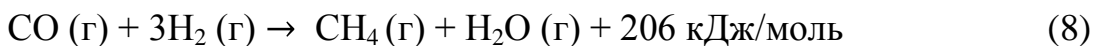
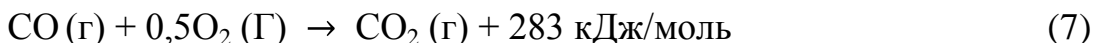
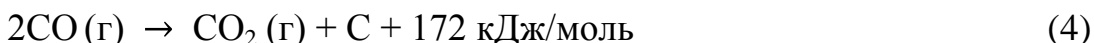
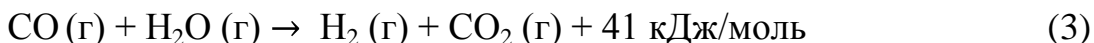
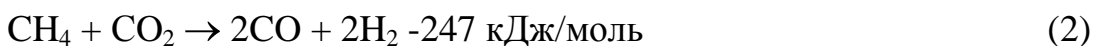
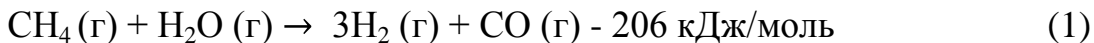
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Физико-химические основы процесса

Природный газ представляет собой природную смесь углеводородов без запаха и цвета и неорганические газы, которые содержатся в пористых поверхностях, чаще в сочетании с нефтью или углем. Основной составляющей природного газа является метан (CH₄), содержание которого зависит от региона.

Паровой риформинг природного газа так же называется паровой конверсией метана и широко применяется в производстве получения водорода.

Паровая конверсий метана зависит от различных катализируемых реакций, таких как сдвиг в фазе вода-газ, обратное смещение вода-газ, диспропорционирование оксида углерода (реакция Будуара) и реакций разложения CH₄, как описано в уравнениях 3-6.



В уравнении (1) показано, что реакция приводит к увеличению объема газа и является сильно эндотермической, из чего следует, что реакцию выгодно проводить при низком давлении и высоких температурах. На рисунке 1 показано изменение энергии Гиббса (ΔG) в зависимости от температуры для трех реакций. Из рисунка 1 видно, что при разложении метана отложение кокса происходит при относительно низкой температуре, приблизительно 500°C. Однако, для протекания конверсии метана и

газификации углерода требуются достаточно высокие температуры (свыше 700°C). В данном случае, передача тепла является главным критерием для конструкции реактора и трубопроводов, что влечет за собой более жесткие требования к используемым материалам.

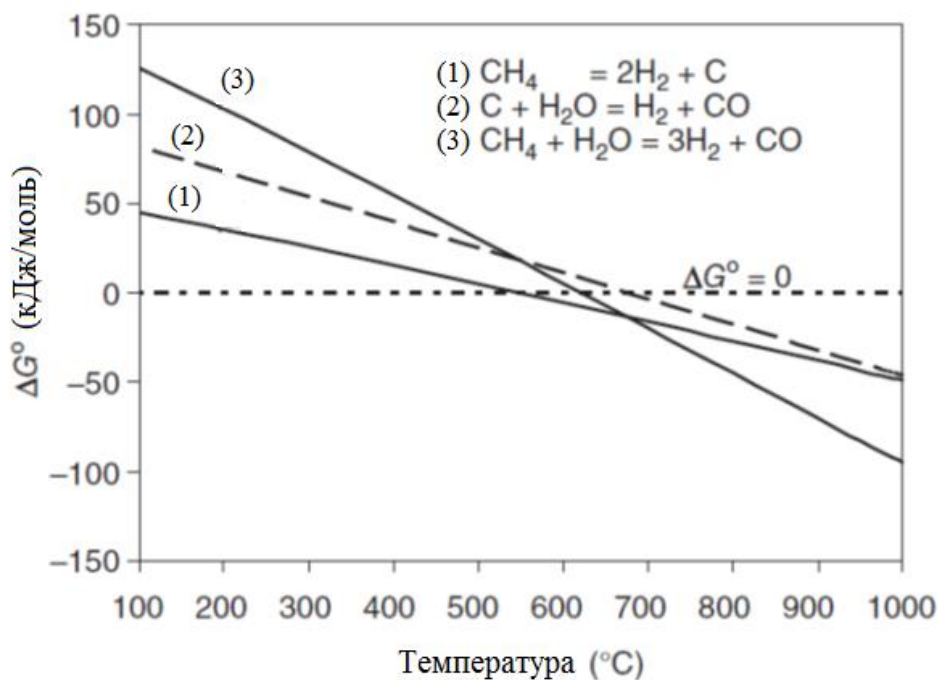


Рисунок 1 – Изменение энергии Гиббса (ΔG) от температуры для паровой конверсии метана.

На равновесие конверсии метана также влияет соотношение пар/углерод при различных температурах и давлении (рисунок 2). Конверсия увеличивается с более высокими коэффициентами пар/углерод (от 1 до 5) и уменьшается с увеличением давления (1 – 20 бар). Исследования показали, что более полное преобразование метана может быть достигнуто при условиях: температура около 700°C , давление 1 бар, соотношение пар/углерод выше 2,5. При температуре свыше 900°C для более полной конверсии потребуется давление в 20 бар [1].

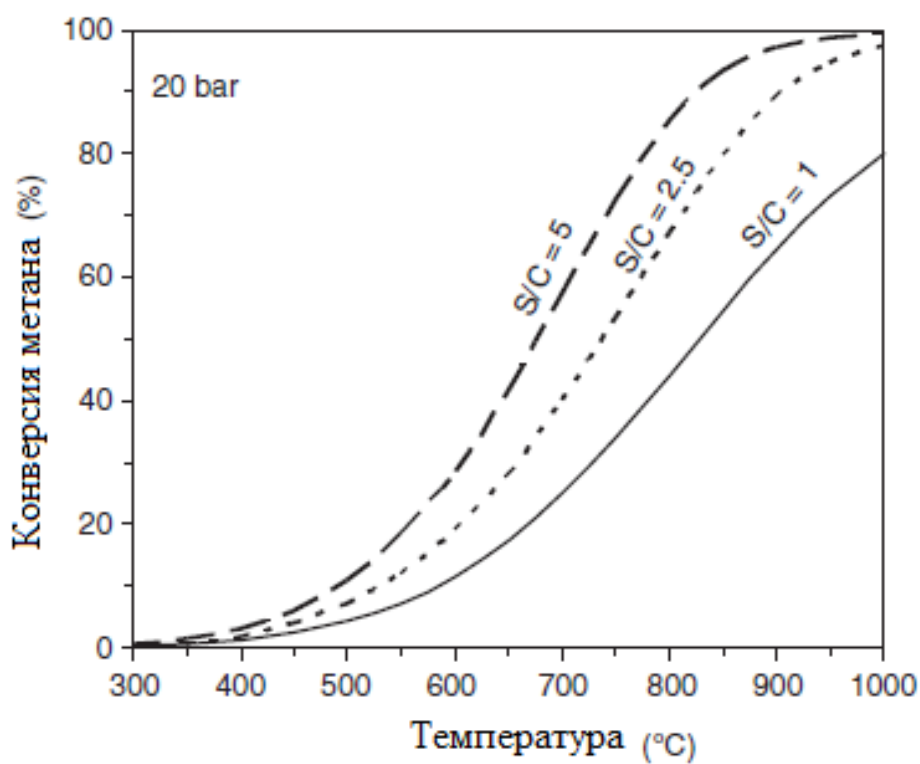
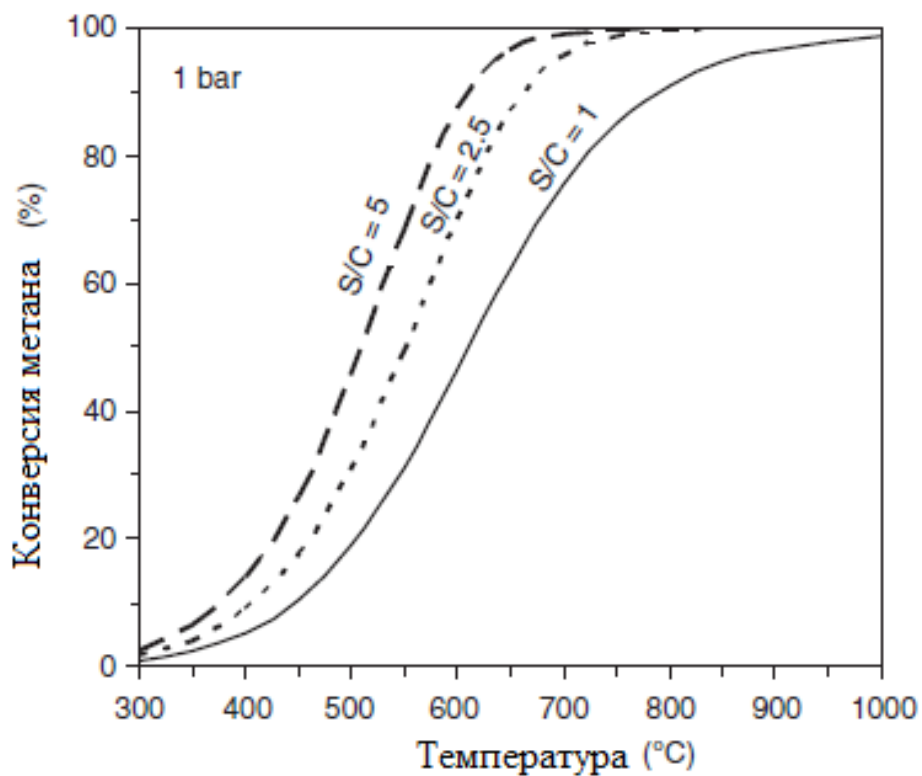


Рисунок 2 - Равновесные преобразования метана при различных температурах, соотношениях пара/углерода и давлении

1.1.1 Катализаторы процесса

В промышленности реакцию паровой конверсии метана осуществляют при высоких температурах над катализаторами на основе никеля (Ni) из-за его активности и низкой стоимости. Как правило, катализатор поддерживается на глиноземе, является огнеупорным и стабильным материалом, срок службы более 5 лет (>50000 ч) непрерывной работы. Потенциальными поставщиками таких катализаторов являются Haldor Topsoe, Johnson Matthey, Sud-Chemie, BASF. [2] Главным недостатком катализаторов основанных на Ni является их дезактивация путем образования кокса и спекания металлической активной фазы.

Обычные Ni-Al₂O₃ катализаторы готовят мокрой пропиткой Ni на носитель Al₂O₃, что несет плохое распределение металла на носителе и дает слабое связывание между ними. Как показали исследования [3,4], слабо связанные частицы Ni могут объединяться и образовывать крупные частицы, которые катализируют реакцию образования кокса.

В работе [5] по сравнению с традиционной техникой пропитки, катализаторы, синтезированные с использованием гидроталцита (Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆ · 4H₂O), показали высокую активность метана и долговременную устойчивость. Использование Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆ · 4H₂O приводит к однородной дисперсии анионов при синтезе катализатора, что позволяет Ni равномерно распределяться в структуре катализатора.

В другой работе [6] предварительно синтезированные Mg-Al оксиды в растворе нитрата никеля, погруженные в никелевые катализаторы, показали высокую и стабильную активность, благодаря сконцентрированным на поверхностном слое катализатора частицам Ni.

Таким образом, исследования показали, что наличие промоутеров в системе препятствует осаждению кокса. В качестве промоутеров используют такие металлы как K, Mg, Ca, которые улучшают устойчивость катализатора. Это объясняется более высокой реакционной активностью углерода,

образованного на поверхности катализатора, и нейтрализацией кислотных участков. В работе [7] отмечается, что небольшое количество молибдена или вольфрама ($0,5\%MoO_3$ или WO_3) позволяет уменьшить коксообразование без потерь в каталитической активности.

Японские исследователи доказали, что на образование кокса так же влияет носитель. В работе [8] ученые показали, что по сравнению с $Ni-Al_2O_3$ $Ni-MgO_2$ способствует повышению газификации углерода, что заметно подавляет осаждение кокса и демонстрирует стабильную работу в течение длительного срока эксплуатации.

На предприятии ООО «Томет» каталитическая конверсия метана протекает в трубчатых печах в присутствии катализатора ГИАП-16. Выпускается катализатор в виде цилиндрических колец серого цвета с размерами 15×6 мм. Состав катализатора представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав катализатора ГИАП-16

Вещество	%, масс.
NiO	23—26
BaO	0,6—1,2
Al_2O_3	44—52
CaO	6—13
MgO	13—17

Основные характеристики катализатора и условия его эксплуатации представлены в таблице 3. [9]

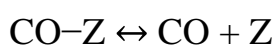
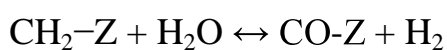
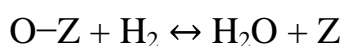
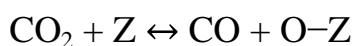
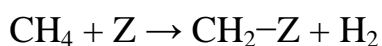
Таблица 3 – Характеристики катализатора ГИАП-16

Размеры, мм: наружный диаметр внутренний диаметр высота	15,0-1,0; 6,0-7,0; 10,0-12,0;
насыпная плотность	1,0-1,2 т/м ³ ;
срок службы катализатора	3 года;
Условия эксплуатации: Температура ПГС на входе в реакционные трубы На выходе из печи Давление ПГС на входе в трубчатую печь Объемная скорость по сухому исходному газу, 4/1 Остаточное содержание метана Соотношение пар-газ (для метана) Содержание сернистых соединений на входе в трубчатую печь	не выше 550 оС; до 890 оС; 24-31 ати; 1750; 1,9-2,3; (3,7-4):1; не более 0,5 мг/м ³ ;

1.1.2 Кинетика процесса

Кинетике парового риформинга метана посвящено много различных исследований, в которых нет общих соглашений по уравнению скорости реакции. На кинетические параметры большее влияние оказывают катализаторы и условия эксплуатации.

Первой работой по кинетике углекислотной конверсии метана (2) была работа, выполненная в лаборатории М.И. Темкина [10]. Основываясь на схеме:

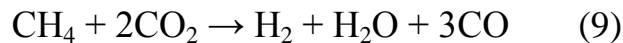


Z – активный центр

они показали, что в случае протекания процесса на никелевой фольге при 800-900°C реакция описывается кинетическим уравнением:

$$r = \frac{k p_{\text{CH}_4}}{1 + a p_{\text{H}_2\text{O}} + b p_{\text{CO}}}$$

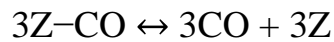
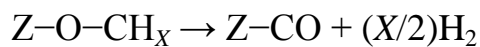
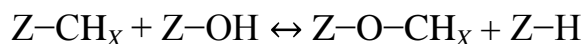
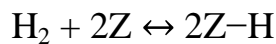
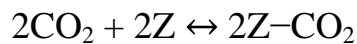
где k , a и b - константы; p_{CH_4} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{H_2} и p_{CO} - парциальные давления метана, воды, водорода и CO, соответственно.



Для реакции (9), соединяющей углекислотную конверсию метана (2) и паровую конверсию CO (3) на Ni/C, Ni/SiO₂, Ni/TiO₂ и Ni/MgO, а также на нанесенных Pt-катализаторах [11] было получено кинетическое уравнение:

$$r = \frac{k_1 p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{4-x/2} p_{\text{CO}}}$$

По мнению авторов [11], оно соответствует схеме:



Для процесса на катализаторе Ni/Al₂O₃ было получено уравнение [12]:

$$r = k p_{\text{H}_2}^1 p_{\text{CO}_2}^2$$

В последние годы обсуждаются различные модели кинетики данного процесса, такие как: механизмы Ленгмюра-Хиншелвуда, Eley-Rideal, ступенчатый [13].

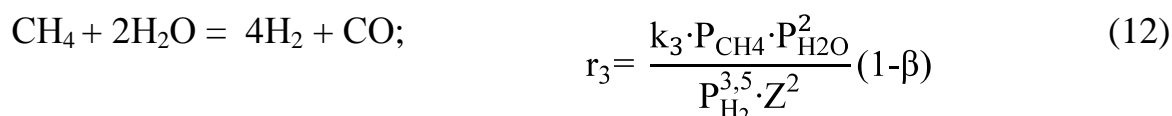
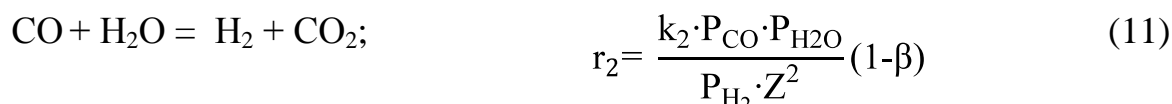
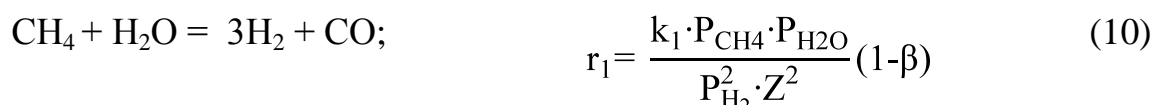
Модель Ленгмюра-Хиншелвуда предполагает, что оба реагента CH₄ и CO₂ адсорбируются на активных центрах катализатора по отдельности, затем

реагируют на активных центрах и приводят к образованию продуктов H_2 и CO .

В механизме Eley-Rideal один из двух реагентов (либо CH_4 , либо CO_2) адсорбируются на поверхности катализатора в равновесии. Адсорбированные частицы реагируют с другим реагентом из газовой фазы, и в последствии образуются H_2 и CO .

Ступенчатый механизм подразумевает, что метан диссоциативно адсорбируется (частицы углерода и водорода) на каталитической поверхности, затем активный углерод реагирует с CO_2 в газовой фазе с образованием двух эквивалентов CO .

В работах [14,15] скорость реакции паровой конверсии метана на основе механизма Ленгмюра-Хиншелвуда с избытков водяного пара для получения H_2 и CO описываются уравнениями 10-12:



где $Z = 1 + K_{a,CO} P_{CO} + K_{a,H_2} P_{H_2} + K_{a,CH_4} P_{CH_4} + K_{a,H_2O} (P_{H_2O}/P_{H_2})$;

β = коэффициент реакции (Q_R/K_p);

K_a = постоянная адсорбции;

K_p = константа равновесия.

В работах [16,17] описываются кинетические исследования для паровой конверсии CH_4 и CO_2 над катализаторами на основе Ni и благородных металлов. Они рассмотрели последовательность элементарных этапов, связанных с паровым риформингом метана и риформингом диоксида

углерода, а так же разложение метана и сдвиг в фазе вода-газ, как показано на рисунке 3. Метан разлагается до хемосорбированного углерода (C^*) посредством последовательных элементарных стадий абстрагирования, которые ускоряются, когда атомы H^* последовательно абстрагируются от реагента (CH_4). Этот каскадный процесс приводит к низкому охвату CH_x^* и к C^* как наиболее распространенному промежуточному соединению. Хемосорбированный углерод удаляется паром или CO_2 в качестве сорреагента. Эти же элементарные этапы согласуются с катализаторами основанными на благородных металлах, таких как Pt и Ir.

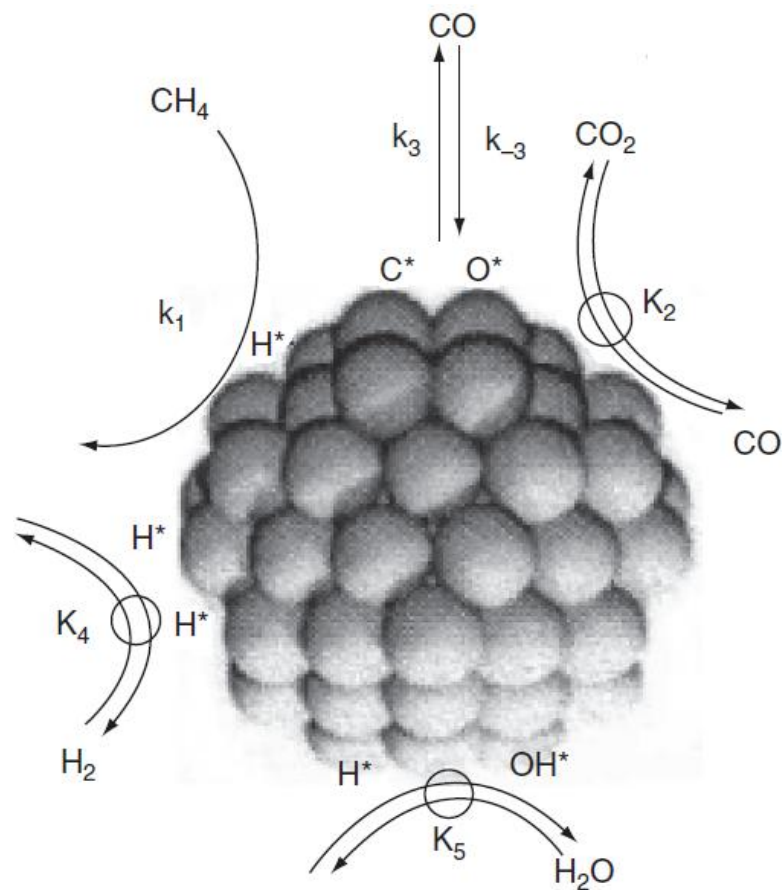
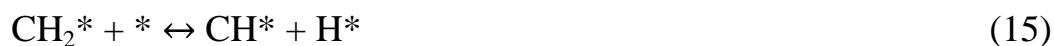


Рисунок 3 - Последовательность элементарных этапов, участвующих в реакции риформинга CH_4 и сдвига в фазе вода-газ над Ni-катализаторами[16].

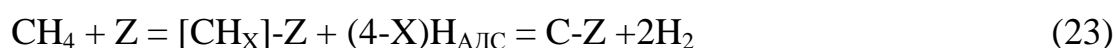
1.1.3 Механизм конверсии природного газа

Метан является стабильной и высоко-симметричной молекулой. Энергия связи, которая представляет собой среднее значение энтальпии в

газофазной реакции с разрывом связи С-Н в метане, составляет 416 кДж/моль. Активация связи С-Н путем диссоциативной адсорбции является наиболее важной и определяющей стадией в реакции паровой конверсии метана. Это происходит с различными скоростями по сравнению с катализаторами на основе Ni и благородных металлов [14,16]. Молекула активного CH₄ подвергается реакции с адсорбированным кислородом, полученным в результате диссоциации H₂O, как описано в уравнениях 13 – 21, где звездочкой (*) обозначены места адсорбции на поверхности катализатора.



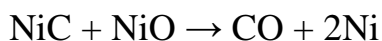
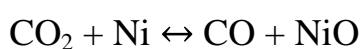
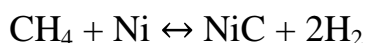
В статье Крылова О.В. так же: «рассматривается диссоциативная адсорбция метана и диоксида углерода, в которой предполагается последовательная диссоциация CH₄ на поверхности с образованием частиц CH_x и С и их взаимодействие с адсорбированным атомом О, а не с водой. Эти процессы описываются в уравнениях 22-25» [18].



Диоксид углерода также может реагировать с поверхностным С по обратной реакции Будуара (4).

По данным [19] диссоциация метана на никеле протекает преимущественно на малых кристалликах металла. Обнаружен также эффект структурной чувствительности диссоциации метана, на гранях кристалла Ni диссоциация CH_4 следует ряду: $\text{Ni}(110) > \text{Ni}(100) > \text{Ni}(111)$. Как показано импульсным методом, в условиях реакции (2) в зависимости от природы катализатора образуются различные промежуточные соединения CH_x : $x = 2,7$ для Ni/MgO, 2,5 для Ni/SiO₂, 2,4 для Ni/Al₂O₃, 1,9 для Ni/TiO₂, 1,0 для Co/SiO₂ и 0,75 для Co/Al₂O₃.

В механизме описанным в статье Крылова О.В. для конверсии смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ на Ni/SiO₂ величина кинетического изотопного эффекта больше, чем в случае образования CO только из метана. Это объясняется двумя маршрутами генерации CO: одна молекула CO образуется из CH_4 , а другая - из CO₂[18]:



Таким образом, совокупность данных большого числа работ доказывает существование двух основных механизмов реакции $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$:

1) диссоциация CH_4 и CO_2 и последующее взаимодействие атомарных фрагментов C, H и O на массивных металлических катализаторах или на металлах, нанесенных на инертные носители;

2) диссоциация CH_4 и взаимодействие фрагментов C или CH_x с CO₂ или с CO₃²⁻ на металлах, нанесенных на основные носители. В последнем случае взаимодействие облегчается в присутствии добавок оксидов переходных металлов, участвующих в восстановлении CO₂. [18]

1.2 Основное технологическое оборудование и оптимизация процесса

Технологический процесс конверсии природного газа состоит из пяти каталитических стадий: очистка от серосодержащих органических соединений, двухступенчатая конверсия природного газа и конверсия CO

(отсюда следует, что главным технологическим оборудованием являются контактные аппараты). Для поддержания температуры в технологические схемы входят теплообменники и котлы-утилизаторы, которые применяются для рекуперации экзотермических реакций с образованием водяного пара. Для выбора оборудования учитываются тип реакции, диапазон температур процесса, гидравлическое сопротивление катализатора.

Чаще всего для конверсии природного газа используют три типа контактных аппаратов – полочные, шахтные и трубчатые. Шахтные аппараты применяются для реакций, протекающих при постоянной температуре с небольшим тепловым эффектом. Катализатор в таких аппаратах загружают в один слой, а оптимальная температура поддерживается за счет подогрева в теплообменнике. Трубчатые аппараты используют для эндотермических реакций с большим тепловым эффектом. Катализатор загружают вовнутрь труб, которые обогреваются за счет подачи в межтрубное пространство дымовых газов, которые получают при сжигании топлива. Полочные аппараты применяют при экзотермических реакциях с большим тепловым эффектом. В таких аппаратах температуру необходимо снижать, поэтому катализатор помещают на несколько полок с промежуточным охлаждением смеси после каждого слоя катализатора. В таблице 4 представлены достоинства и недостатки применяемых аппаратов.

Для эффективности процесса разрабатываются различные математические модели, включающие в себя тип реактора, перенос массы и тепла, условия эксплуатации (температура, давление, состав сырья), кинетическое моделирование и распределение потока. Полученные результаты помогают понять сложность процесса и облегчить работу по его развитию.

Таблица 4 – Достоинства и недостатки аппаратов для систем газ-твердый катализатор

	Трубчатые аппараты	Шахтные аппараты	Полочные аппараты
Достоинства	Компактность, малые тепловые потери, высокая конверсия и селективность процесса; высокий коэффициент теплопередачи; эффективная работа катализатора во всех трубах, достигаемая в результате калибровки гидравлического сопротивления каждой трубы; возможность использования дополнительных теплообменников	Высокий объем используемого катализатора; простота конструкции, небольшая металлоемкость	Поддержание оптимальной температуры; простота конструкции (нет необходимости в теплообменниках) и эксплуатации
Недостатки	Низкая доля объема реактора, заполненного катализатором; большой расход материалов для изготовления труб; сложность достигнуть оптимальной температуры по всей длине трубы; оседание сгораемых продуктов на стенках змеевика, что влечет за собой увеличение расхода топлива; в случае аварийной ситуации, нет возможности отсечь неисправную трубу, необходимо обесточить весь аппарат	Применяются только в процессах, где нет опасности для перехода от высоких или низких температур; нет возможности достигнуть равномерной температуры по всей высоте катализатора; трудность распределения реакционной смеси на слой катализатора	Потребность в большом количестве катализатора; разделение продуктов реакции от теплоносителя

В статье [20] была смоделирована реакционная система пароуглекислотной конверсии метана и некаталитического удаления CO_2

путем карбонизации CaO до CaCO_3 в реакторе с движущимся слоем, где катализатор риформинга и акцептор CO_2 на основе CaO в виде таблеток движутся одновременно с газообразными реагентами. Так же в источнике [60] была разработана математическая модель для риформинга метана с улучшенной карбонизацией CaO в неизотермических, неадиабатических и неизобатических рабочих условиях. Таким образом, исследователи пытались определить оптимальные рабочие условия для достижения желаемого поглощения CO_2 , для снижения концентрации CO в продукте и для максимального выхода H_2 .

Последние научные достижения для оптимизации процесса пароуглекислотной конверсии метана показывают, что большее внимание уделяется оборудованию и конструкции реакторов. Многие работы связаны с мембранными реакторами и реакторами для сорбции CO_2 . Существуют обширные исследования мембран на основе палладия для селективного отделения H_2 , при этом стоимость Pd является незначительной, так как толщина мембраны 5-10 мкм [21]. Такие мембраны позволяют получать более чистый водород и увеличить конверсию метана от 97% и выше.

В других работах исследовали мембраны из диоксида кремния вместе со слоем Ni -катализатора, однако такие мембраны допускают проникновение водорода и других газов в реагенты и продукты, что снижает селективность по водороду и ограничивает конверсию метана [22].

Так как чистый CO_2 можно использовать в других целях, в литературных источниках основные усилия были направлены на разработку материалов сорбента CO_2 и улучшения его стабильности. В работе [23] исследовали доломит как сорбент CO_2 в реакторе с кипящим псевдожизненным слоем. Путем переключения между поглощением и регенерацией CO_2 для уменьшения последующей конверсии можно получить концентрацию H_2 более 98%. Так же, доломит является более лучшим сорбентом, чем известняк. Ca(OH)_2 или CaOSiO_2 являются другим типом адсорбента, которые так же эффективны для отделения CO_2 . Они показывают

хорошую производительность при газификации углеводородов по сравнению с другими оксидами металлов, включая MgO, SnO и Fe₂O₃. [24]

В работе [25] исследовали кинетику сорбции CO₂ на твердом адсорбенте цирконате лития, который обеспечивает высокую емкость, хорошую стабильность и улучшает скорость сорбции. Получение водорода с помощью улучшенной сорбции, моделируется динамической одномерной псевдогомогенной моделью реактора с неподвижным слоем, где в качестве катализаторов риформинга с водяным паром используется Ni-катализатор, полученный из гидротальцита. Результаты моделирования показывают, что водород, более чистый (свыше 95%), с концентрацией оксида углерода ниже 0,2 мол.%, может быть получен за одну стадию.

Во многих работах идет речь по созданию новой конструкции реактора для повышения эффективности переноса массы и тепла и кинетики. В работе [26] используют реактор адсорбционного типа, в котором процесс протекает в 4 стадии в одном слое адсорбента/катализатора. Такой способ позволил им достичь выход водорода с чистотой более 85%, концентрация CO не ниже 34 мг/м³, концентрация CO₂ не ниже 548 мг/м³.

Таким образом, в настоящее время для оптимизации риформинга природного газа главными задачами ставят следующие подходы:

- 1) Объединение процесса и разделение продуктов (H₂ или CO₂) для смещения равновесия и повышения скорости реакции в прямом направлении, что позволяет снизить температуру процесса;
- 2) Новая конструкция реактора с улучшенной массой и теплопередачей, где эффективный теплообмен облегчит кинетику реакции и снизит потребление энергии, а так же снизится размер и стоимость реактора;
- 3) Альтернативные источники тепла для повышения эффективности системы, что может привести к сокращению выбросов CO₂.

1.3 Характеристика сырья и продуктов процесса

Природный газ, поступающий на установку в качестве сырья и топлива, имеет следующий состав:

Метан CH_4	95,24 - 98,49
Этан C_2H_6	5 - 0,39
Пропан C_3H_8	2,6 – 0,17
Бутан C_4H_{10}	0,6
Пентан C_5H_{12}	0,26
Двуокись углерода CO_2	2,0
Азот N_2	1,0 – 0,95
Водород H_2	0,76 – 0,8 кг/м ³
Теплотворная способность	8810 Ккал/нм ³
Общее содержание	0,29 мг/м ³

серосоединений в пересчете на серу

не более

Этилмеркаптан (как S)	до 0,17 мг/м ³
COS(как S)	отсутствие
Сероводород (как S)	до 0,2 мг/м ³
Метан CH_4	0,0 – 0,56
Удельный вес	95,24 - 98,49
Давление газа на технологию	45 кгс/см ²
Давление расчетное	61 кгс/см ²
Требуемый расход на	36350 нм ³ /час

технологиию

Температура	-10/+30 °С
Давление газа на топливо	13 кгс/см ²
Требуемый расход на топливо	18330 нм ³ /час

Пределы взрываемости в от 5 до 15%

смеси с воздухом (по метану)

Температура 537 °С

соединения

Углекислый газ CO_2 – бесцветный газ, практически не имеющий запаха. Не горюч, не взрывоопасен. Будучи значительно тяжелее воздуха, накапливается в колодцах, траншеях, приямках. Наркотически действует на организм человека. Раздражающе действует на кожу и слизистые оболочки дыхательных путей.

Молекулярный вес 44,01

Плотность относительно 1,57

воздуха

Растворимость в 100 г воды 98,8 г

при 20 °С

Расход норма (SOR) 9440 $\text{Нм}^3/\text{час}$

норма (EOR) 9145 $\text{Нм}^3/\text{час}$

расчетный 12000 $\text{Нм}^3/\text{час}$

Температура норма 45 °С

Температура расчетная 100 °С

Давление норма 1,2 $\text{кгс}/\text{см}^2$

Давление расчетное 4,4 $\text{кгс}/\text{см}^2$

Состав:

CO_2 мин. 98

N_2 макс. 0,45

H_2O насыщение

H_2 макс 1,10

CH_4 макс 0,45

Конвертированный газ («КОНГАЗ») - смесь газов примерного состава:
 CH_4 - 1,9 - 2,9; CO - 10 – 12; H_2 - 47,3 - 49,0; CO_2 - 6 – 10; N_2 - 0,1 - 0,2; H_2O – 32 – 35.

Газ без цвета, без запаха, ядовитый, пожаровзрывоопасен. ядовит из-за наличия в нем окиси углерода, пределы взрываемости в смеси с воздухом 4,1-74,2%. ПДК в воздухе рабочей зоны производственных помещений 20 мг/м³ по СО.

Конвертированный газ после печи риформинга охлаждается и используется в дальнейшем в процессе синтеза метанола. [9]

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Описание технологической схемы

Производство метанола на ООО «Томет» осуществляется в одну нитку и включает в себя следующие стадии: гидроочистка природного газа; получение синтез-газа из метана (пароуглекислотная каталитическая конверсия); получение и распределение пара.

2.1.1 Гидросероочистка природного газа.

Свежий природный газ поступает в цех от заводской сети с давлением не более 4,5 МПа, откуда поступает в теплообменник E-1716, где за счет тепла конденсации пара НД нагревается до 96°C.

Образующийся в теплообменнике E-1716 паровой конденсат направляется в сеть конденсата НД для производства метанола.

После подогревателя E-1716 технологический газ с температурой не более 120°C подается в змеевик БТА печи, где нагревается до 380-450°C, после чего, нагретая газовая смесь с давлением 2,7-3,2 МПа направляется в реактор сероочистки V-1702.

Для содержания достаточного количества водорода в газе перед реактором V-1702 предусмотрена подача продувочного газа от сепараторов V-1201.

В верхней части реактора V-1702 происходит гидрирование сероорганических соединений до H_2S на алюмо-кобальт-молибденовом катализаторе, объем которого составляет 10 м^3 ; в нижнюю часть реактора загружен цинковый катализатор в объеме 20 м^3 , который поглощает образующийся сероводород в верхней части реактора. Концентрация сернистых соединений в газе после реактора не должна составлять более 0,2 вес. в пересчете на чистую серу.

Далее природный газ с температурой 380 - 420°C и давлением 2,4 – 2,9 МПа направляется на стадию конверсии.

2.1.2 Риформинг метана до синтез-газа

Очищенный природный газ после гидроочистки подается в БТА печи, куда предварительно подают пар СД и CO_2 с температурой 230-280°C и давлением 1,9 – 2,9 МПа от компрессора J-1501.

После печи парогазовая смесь, которая имеет мольное соотношение пар/газ (2,6-2,8):1 (паро-углеродный коэффициент), поступает в змеевик, где нагревается до 530-590°C.

Избыток пара в смеси поддерживается для максимальной конверсии метана и исключить образование и отложение углерода. Мольное соотношение CO_2 /газ должно быть не менее (0,24-0,3):1.

Нагретая ПГС с давлением 2,2-2,45 МПа подается в двенадцать распределительных коллекторов, которые расположены над трубчатой печью Н-1701. Каждый коллектор состоит из 42 реакционных труб, которые опущены в радиационную камеру печи. Каждая реакционная труба заполнена никельсодержащим катализатором и обогревается горелками по высоте, примерно, 9,5 м. Таким образом, паро-углекислотная каталитическая конверсия метана протекает в реакционных каталитических трубах при 950-1200°C.

При соотношении пар/углерод менее 2,4:1 за счет крекинга метана, возможно выделение чистого углерода, который оседает на катализаторе, что снижает его активность и приводит к увеличению гидравлического сопротивления труб. Для его удаления с гранул катализатора, его обрабатывают паром при температуре 890°C не менее 24 часов.

В нижней части реакционной зоны печи реакционные трубы объединяются в двенадцать коллекторов, по которым конвертированный газ поступает в общий передаточный коллектор синтез-газа Н-1701.

После Н-1701 конвертированный газ сначала поступает в котлы-утилизаторы Е-1715 А/В/С, по межтрубному пространству которых циркулирует конденсат из паросборника V-1703, где он охлаждается до 300 – 350°С, вырабатывая пар высокого давления (ВД).

Охлажденный конвертированный газ подается в подогреватель Е-1710, где, за счет питательной воды, которая подается в межтрубное пространство, охлаждается до 160-210°С.

После подогревателя Е-1710 конвертированный газ с температурой 160 - 210°С и давлением 1,94 – 2,0 МПа поступает в смеситель V-1312, где охлаждается до 160 - 322°С за счет впрыска дем. воды от насосов Р-1704 А/В, затем увлажненный газ поступает в трубное пространство кубового кипятильника Е-1305 колонны V-1304.

От кубового кипятильника V-1305 с температурой 120 - 176°С и давлением 1,88 – 1,9 МПа синтез-газ поступает в колонну отгонки легких фракций Е-1306, после которого с температурой 100-150°С поступает в сепаратор V-1308, где происходит разделение конденсата, который необходим для питания отпарной колонны V-1705.

2.1.3 Компримирование синтез-газа и синтез метанола

Синтез-газ, после сепаратора V-1308 с температурой 112 - 132°С и давлением 1,83 – 1,9 МПа поступает на стадию синтеза в отделение компрессии синтез-газа.

В теплообменнике Е-1711, в межтрубное пространство которого подается обратная вода, синтез-газ охлаждается до 50 – 90°С, затем подается в воздушный конденсатор JA-1101.

От конденсатора JA-1101 газ с температурой не более 55°C, подается в сепаратор V-1102 и на выходе с температурой 25 - 55°C и давлением 0,6 – 1,72 МПа поступает на всас 1-ой ступени компрессора J-1101.

После J-1101 синтез-газ с температурой 140 - 180°C и давлением 1,63 – 4,46 МПа направляется в воздушный холодильник JA-1102 и затем в сепаратор V-1103, на выходе из которого с температурой 25 - 55°C и давлением 1,63 – 4,46 МПа поступает на всас 2-ой ступени компрессора J-1101, в которой свежий синтез-газ объединяется с рецикловым синтез-газом из сепаратора V-1201 со стадии синтеза метанола.

Образующийся конденсат процесса из сепараторов V-1102, V-1306, V-1308 поступает в колонну V-1705, которая служит для очистки конденсата от органических примесей. Верхняя часть колонны снабжена конденсирующим змеевиком, в который подается обратная вода для самофлегмования насадки и для снижения выделения влаги на свечу колонны, через которую сбрасываются органические и инертные примеси; нижняя часть колонны заполнена кольцами Рашига, на которых происходит очистка конденсата от органических примесей за счет массообмена.

После 2-ой ступени компрессора J-1101 газовая смесь поступает в теплообменник E-1101, где нагревается до 120-257°C за счет подачи встречного потока реакционного синтез-газа от колонны R-1101.

Синтез-газ после подогревателя E-1101 поступает в трубное пространство подогревателя E-1103, после которого с температурой 210-240°C давлением 0,6 – 10,3 МПа направляется в реактор R-1101.

В реакторе процесс протекает в 3 одинаковые ступени: сначала синтез-газ поступает в кольцевой зазор, который находится между корпусом колонны и первой (второй/третьей) катализаторной полкой, затем газ попадает в объем катализатора, после чего поступает во встроенный котел-утилизатор E-1104 (E-1105/1103), где охлаждается за счет конденсата, который подается

в трубное пространство циркуляционными насосами P-1101 A/B (P-1104 A/B) из паросборника V-1101A (V-1101 B).

На выходе из реактора синтез-газ должен содержать следующие концентрации веществ в % (об.): CO_2 – 1,5 ÷ 3,9; CO - 0,4 ÷ 1,6; CH_4 - 18,7 ÷ 27,3; CH_3OH - 5,9 ÷ 6,2; N_2+Ar – 1,8 ÷ 2,5; H_2 - 61,2 ÷ 66,2; H_2O – 1,9 ÷ 2,0.

После колонны синтеза синтез-газ поступает в E-1101, после чего происходит дальнейшее охлаждение через холодильник A-1201 до 60-90°C, затем в холодильнике E-1201, где охлаждение происходит за счет оборотной воды, после чего газожидкостный поток с температурой 30 - 50°C и давлением 9,66 – 9,9 МПа поступает в сепаратор продувок V-1201, где отделившийся метанол-сырец поступает в сепаратор метанола-сырца V-1202.

После сепаратора V-1201 большая часть газовой фазы направляется на всас компрессора J-1101, оставшиеся продувочные газы направляются в систему топливной смеси печи или на факел.

Метанол-сырец из сепаратора V-1201 перекачивается в сепаратор V-1202 до давления не более 0,3 МПа и температуры 30 - 50°C, вместе с этим из жидкого метанола-сырца одновременно происходит десорбция легких газовых фракций.

Легкая газовая фракция очищается от метанола на кольцах Рашига, орошаемых дем. водой или кубовой водой колонны получения метанола-ректификата V-1304.

Очищенный метанол-сырец после сепаратора V-1202, с температурой 30 - 50°C и давлением не более 0,3 МПа выдается в емкость метанола - сырца V-1315.

2.1.4 Ректификация метанола-сырца

В емкости V-1315 происходит разделение компонентов метанола-сырца за счет подачи дем.воды или кубовой воды непосредственно из колонны V-1304, так же для пуска установки ректификации предусмотрена подача метанола-сырца со склада из емкости E-16. Легколетучие компоненты и нерастворимые инерты из емкости V-1315 сбрасываются в коллектор легких фракция.

После емкости V-1315 метанол-сырец с температурой 40 - 60°C смешивается с 1% раствором гидроксида натрия для нейтрализации и омыления, чтобы обеспечить сохранность оборудования от коррозии после чего, нагретый до 25 - 60°C в теплообменнике E-1302, поступает в колонну V-1302.

Рабочее флегмовое число устанавливается в пределах 4-8 (обычно 6-8).

Образующиеся пары поступают в конденсатор A-1302, откуда конденсат и несконденсированные пары поступают в сборник флегмы V-1305 с температурой 50 - 80°C.

Из емкости V-1305 несконденсированные пары направляется в E-1303, где происходит дополнительная конденсация и их охлаждение до 30 - 50°C, за счет подачи оборотной воды в трубное пространство.

Охлажденный конденсат из E-1303 поступает в сепаратор V-1309, откуда вторичный метанол поступает в V.-1305, несконденсированные пары поступают в коллектор легких фракций и совместно с отдувкой сборника метанола-сырца V-1315.

Подвод тепла в куб колонны V-1302 обеспечивается подачей синтез-газа в межтрубное пространство газового кипятильника E-1306. Пары метанола с первой тарелки поступаютпо в конденсатор A-1301, сконденсированный метанол стекает в сборник V-1306, откуда, в качестве флегмы, насосами подается на верхнюю тарелку колонны V-1304.

Подвод тепла в колонну производится через газовый кипятильник E-1305, в трубное пространство которого подается риформинг-газ и через паровой кипятильник E-1304, в трубное пространство которого подается пар низкого давления.

Кубовая жидкость со следами органических примесей и температурой 40 - 100°C откачивается в V-1304, где часть жидкости рециркулирует в сепаратор V-1202 или V-1315.

2.2 Аналитический контроль производства

На предприятиях предусмотрено использование ряд технологических устройств, которые, в зависимости от концентрации и вида исследуемого компонента, основаны на разных принципах. Аналитический контроль поддерживает контроль над этапами процесса, такими как частичное окисление, очистка CO₂, адсорбция и чистота продукта. Помимо анализаторов процесса, применяются газоанализаторы с электрохимическими датчиками, чтобы обслуживающий персонал не подвергался воздействию взрывоопасных смесей метана / H₂ / воздуха или повышенных концентраций O₂. Такие газоанализаторы устанавливаются в точках, где более всего вероятна утечка (например, компрессор природного газа, водородный компрессор).

Аналитический контроль процесса конверсии метана на предприятии ООО «Томет» представлен в таблице 5 [27].

Таблица 5 – Аналитический контроль конверсии метана

№	Наименование стадии процесса, место и способ отбора пробы	Частота и способ контроля	Что контролируется	Норма технологических показателей
1.	Трубопровод газовой смеси перед печью поз. Н-1701	1 раз в месяц	1.Сернистые соединения H_2S в пересчете на серу.	0-0,2 мг/м ³
2.	Пар из паросборника поз. V-1703	1 раз в сутки в дневную смену	Кремнекислота Хлориды Железо Натрий	н/б 10 мкг/кг н/б 25 мкг/кг н/б 30 мкг/кг н/б 10 мкг/кг
3.	Продувочная котловая вода из V-1703	1 раз в смену	pH Щелочность по фенолфталеину Общая щелочность Трилон-Б Железо Хлориды Кремнекислота	9,5-10,4 н/б 0,125мг-экв/л н/б 0,25 мг-экв/л н/б 0,5 % н/б 10 мг/л н/б 1,0 мг/л н/б 5 мг/л
1.	Конвертируемый газ после печи	2 раза в месяц, при пуске 1 раз в смену	CO CO ₂ H ₂ CH ₄	9-10 % 8-10 % 67-71 % 2-2.6 % об.

2.3 Безопасность и экологичность проекта

Метан - простейший по составу предельный углеводород, бесцветный газ. Накапливаясь в закрытом помещении, метан становится взрывоопасен. Взрывоопасен при концентрации в воздухе от 4,4 % до 17 %. Наиболее взрывоопасная концентрация 9,5 %. Проявляет наркотические свойства;

наркотическое действие ослабляется малой растворимостью в воде и крови. Класс опасности — четвёртый. ПДК метана в воздухе рабочей зоны составляет 7000 мг/м³

Метан является самым физиологически безвредным газом в гомологическом ряду парафиновых углеводородов. Физиологическое действие метан не оказывает и неядовит (из-за малой растворимости метана в воде и плазме крови и присущей парафинам химической инертности). Погибнуть человеку в воздухе с высокой концентрацией метана можно только от недостатка кислорода в воздухе. Так, при содержании в воздухе 25—30 % метана появляются первые признаки удушья. Более высокие концентрации метана в воздухе вызывают у человека кислородное голодание.

Является парниковым газом, более сильным в этом отношении, чем углекислый газ. Если степень воздействия углекислого газа на климат условно принять за единицу, то парниковая активность того же молярного объёма метана составит 21-25 единиц.

Монооксид углерода - CO - бесцветный чрезвычайно токсичный газ без вкуса и запаха. ПДКр.з. составляет 20 мг/м³. По классификации ООН оксид углерода(II) относится к классу опасности 2,3. Предел взрываемости в смеси с воздухом 12,5 – 74% об.;

Признаки отравления: головная боль и головокружение; отмечается шум в ушах, одышка, учащённое сердцебиение, мерцание перед глазами, покраснение лица, общая слабость, тошнота, иногда рвота; в тяжёлых случаях судороги, потеря сознания, кома. [28]

Диоксид углерода – CO₂ - бесцветный газ, почти без запаха (в больших концентрациях с кисловатым «содовым» запахом). Углекислый газ нетоксичен, но при вдыхании его повышенных концентраций в воздухе по воздействию на воздуходышащие живые организмы его относят к удушающим газам; относится к 4-му классу опасности.

Опасными для здоровья концентрациями считаются концентрации около 7—10 %, при которых развиваются симптомы удушья, проявляющиеся в виде головной боли, головокружения, расстройстве слуха и в потере сознания. ПДК углерода диоксида составляет: максимальная разовая - 27000 мг/м³, среднесменная - 9000 мг/м³. [28, 29]

Простое вещество водород — H₂ — лёгкий бесцветный газ. В смеси с воздухом или кислородом горюч и взрывоопасен. Нетоксичен.

Водород при смеси с воздухом образует взрывоопасную смесь — так называемый гремучий газ. Наибольшую взрывоопасность этот газ имеет при объёмном отношении водорода и кислорода 2:1, или водорода и воздуха приближённо 2:5, так как в воздухе кислорода содержится примерно 21 %. Также водород пожароопасен.

Считается, что взрывоопасные концентрации водорода с кислородом возникают от 4 % до 96 % объёмных. При смеси с воздухом от 4 % до 75 (74) % по объёму.

2.4 Возможности модернизации конструкции печи риформинга

Центробежнолитые трубы из жаропрочных сталей и сплавов находят широкое применение во многих отраслях техники. Это радиационные трубы в термических печах с защитной атмосферой, подовые ролики в проходных термических и нагревательных печах металлургических заводов, ролики в агрегатах непрерывного отжига и т.п.

Вопрос о возможности повышения рабочих параметров процесса высокотемпературной конверсии природного газа на агрегатах аммиака и метанола является весьма важным, поскольку увеличение температуры и давления не только повышает производительность установок, но и снижает себестоимость продукта, позволяет получить водород более высокой степени чистоты.

В настоящее время для этих целей используются стали типа Х25Н20 и сплавы типа Х25Н35, Х26Н33, Х28Н49 с повышенным содержанием углерода и дополнительным легированием кремнием, ниобием и в ряде случаев молибденом, вольфрамом, кобальтом.

В связи с изложенным, в последнее время специалисты наращивают усилия по совершенствованию составов используемых сталей типа Х25Н35С2 путем их дополнительного легирования.

В случае высокоуглеродистого аустенитного сплава, состоящего из 25 % мас. хрома, 35 % мас. Ni, достигается максимальное значение прочности на разрыв, а добавление в сталь 1 % мас. Nb существенно улучшает сопротивление ползучести. Ввод минимального количества титана и циркония способствует дополнительному улучшению длительной прочности. В присутствии указанных добавок, особенно при наличии редкоземельных металлов, улучшаются такие характеристики сталей, как сопротивление окислению и науглероживанию при повышенных температурах, а повышенное содержание хрома обеспечивает необходимую коррозионную стойкость.

С целью повышения надежности работы реакционных труб, являющихся одним из самых ответственных и самых металлоемких элементов в установках конверсии углеводородов, был предложен новый базовый сплав на железоникелевой основе типа ХН33БС, легированный микродобавками. Он включает хром, никель, ниобий, церий, кремний, марганец, ванадий, титан, алюминий, вольфрам и железо при обязательном соблюдении двух дополнительных условий:

$$\%Ni + 32 \%C + 0,6 \%Mn + \%Cu = 40,08 - 46,870\%;$$

$$\%Cr + 3 \%Ti + \%V + \%Mo + 1,6 \%Si + 0,6 \%Nb = 21,322 - 26,39\%.$$

Заявляемый сплав является чисто аустенитным, так как его структура сохраняется при нагревании. Он не упрочняется термообработкой, то есть, не склонен к дисперсионному твердению, выплавляется только в индукционных печах с основной футеровкой и использованием преимущественно чистых

шихтовых материалов. Специфика плавления металла в индукционных печах за счет использования высокочастотного способа нагрева обеспечивает хорошее диспергирование компонентов сплава в процессе выплавки, а также позволяет получать сплав с низким содержанием газов и избежать науглероживания, как это происходит в электродуговой печи [30].

Указанный сплав относится к строго литейным и для него не требуется дополнительных мер по ограничению содержания вредных примесей, таких как сера и фосфор. В указанных количествах они позитивно влияют на обрабатываемость сплава резанием.

Высокий уровень механических свойств сплава был подтвержден при температурах 20 и 960°C на образцах с рабочей частью $\varnothing 5$, длиной 25 мм по ГОСТ 9651.

Это позволяет уменьшить толщину реакционных труб в печах риформинга и улучшить тем самым их теплофизические свойства.

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс существующей установки

Исходные данные к расчету [15]:

1. Состав природного газа, % мол.: CH_4 98,49%, C_2H_6 0,39%, C_3H_8 0,17%, N_2 0,95%.
2. Соотношение количества моль пара к количеству моль углерода в составе природного газа равное 3,15:1;
3. Соотношение CO_2 :газ = 0,22
4. Остаточное содержание CH_4 в реакционной смеси на выходе из печи 1,9 % мол.
5. Остаточное содержание CO_2 – 6% мол.
6. Остаточное количество H_2O – 34 % мол.
7. Мольное соотношение H_2 : CO = 4,26
8. 8000 рабочих часов установки в году.

Основные реакции, протекающие в процессе:



Тяжелые углеводороды природного газа также вступают в реакцию:

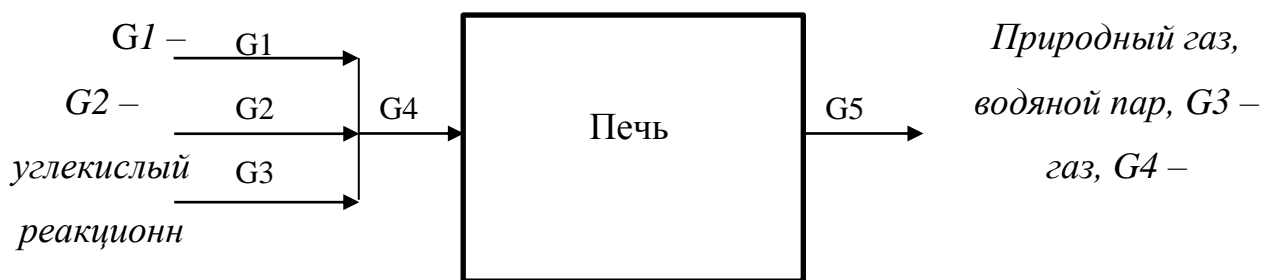


Схема материальных потоков реакционного узла представлена на рис.

б.

Часовая производительность реактора:

$$G_{\text{реакц.см}} = \frac{700000 \cdot 1000}{8000} = 87500 \text{ кг/ч}$$



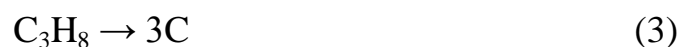
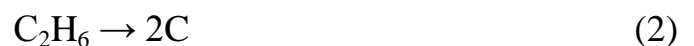
ая смесь до начала конверсии, G_5 – реакционная смесь на выходе из печи

Рисунок 6 – Схема материальных потоков

Примем количество исходного газа равным 1 моль. Тогда требуемое количество CO_2 :

$$n_{\text{CO}_2} = 0,22 \cdot n_{\text{прир.газ}} = 0,22 \cdot 1 = 0,22 \text{ моль}$$

Рассчитаем количество моль углерода в природном газе согласно данным о компонентном составе, используя схемы:



$$n_{\text{C}} = n_{\text{C}_1} + n_{\text{C}_2} + n_{\text{C}_3} = n_{\text{CH}_4} + 2 \cdot n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3 \cdot n_{\text{C}_3\text{H}_8}$$

$$n_{\text{C}} = 0,9849 + 2 \cdot 0,0039 + 3 \cdot 0,0017 = 0,9978 \text{ моль}$$

Требуемое количество водяного пара:

$$n_{H_2O} = 3,15 \cdot n_C = 3,15 \cdot 0,9978 = 3,14307 \text{ моль}$$

Рассчитаем состав исходной смеси, используя уравнение:

$$\begin{aligned} 87500 &= 0,9849 \cdot 16 \cdot x + 0,0039 \cdot 30 \cdot x + 0,0017 \cdot 44 \cdot x + 0,0095 \cdot 28 \cdot x \\ &+ 0,22 \cdot 44 \cdot x + 3,14307 \cdot 18 \cdot x \\ 82,47146 \cdot x &= 87500 \\ x &= 1060,97309 \text{ кмоль/ч} \end{aligned}$$

Тогда мольный расход компонентов исходной реакционной смеси:

$$g_i = n_i \cdot x$$

$$g_{CH_4} = 0,9849 \cdot 1060,97309 = 1044,952 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{C_2H_3} = 0,0039 \cdot 1060,97309 = 4,138 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{C_3H_8} = 0,0017 \cdot 1060,97309 = 1,804 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{N_2} = 0,0095 \cdot 1060,97309 = 10,079 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{CO_2} = 0,22 \cdot 1060,97309 = 233,413 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{H_2O} = 3,14307 \cdot 1060,97309 = 3334,713 \text{ кмоль/ч}$$

Массовый расход:

$$G_i = g_i \cdot M_i$$

$$G_{CH_4} = 1044,952 \cdot 16 = 16719,232 \text{ кг/ч}$$

$$G_{C_2H_3} = 4,138 \cdot 30 = 124,14 \text{ кг/ч}$$

$$G_{C_3H_8} = 1,803 \cdot 44 = 79,332 \text{ кг/ч}$$

$$G_{N_2} = 10,080 \cdot 28 = 282,212 \text{ кг/ч}$$

$$G_{CO_2} = 233,413 \cdot 44 = 10270,172 \text{ кг/ч}$$

$$G_{H_2O} = 3334,713 \cdot 18 = 60024,816 \text{ кг/ч}$$

Состав материального потока, поступающего в печь, представлен в табл. 6.

Молярная масса исходного потока составляет:

$$\begin{aligned} M_{\text{исх}} &= G_{\text{реакц.см}} / g_{\text{реакц.см}} \\ M_{\text{исх}} &= \frac{87500}{4629,10} = 18,9 \text{ кг/кмоль} \end{aligned}$$

Таблица 6 – Состав исходной реакционной смеси

Компонент	g_i , кмоль/ч	G_i , кг/ч	% мас.
CH ₄	1044,952	16719,232	19,11
C ₂ H ₆	4,138	124,14	0,14
C ₃ H ₈	1,804	79,332	0,09
N ₂	10,079	282,212	0,32
CO ₂	233,413	10270,172	11,74
H ₂ O	3334,713	60024,816	68,60
Итого:	4629,10	87500	100,00

Полученное значение молярной массы соответствует данным регламента синтеза метанола на ООО «Томет». Следовательно, состав реакционной смеси рассчитан верно. Для расчета состава потока на выходе из печи используем данные того же регламента:

$$M_{\text{вых}} = 13,125 \text{ кг/кмоль}$$

Тогда мольный расход смеси на выходе из печи:

$$g_{\text{вых}} = G_{\text{реакц,см}} / M_{\text{вых}}$$

$$g_{\text{вых}} = \frac{87500}{13,125} = 6666,67 \text{ кмоль/ч}$$

Количество азота в процессе не меняется.

Расчет состава реакционной смеси на выходе из реактора на основании исходных данных, значения молярной массы потока и количества азота в потоке проводился в программе MS Excel. Результаты расчета представлены в табл. 7.

Таблица 7 – Расчет состава реакционной смеси на выходе из печи

Компонент	g_i , кмоль/ч	χ , % мол.	G_i , кг/ч	% мас.
CO ₂	400,00	0,06	17600	20,15
H ₂ O	2266,67	0,34	40800	46,70
CH ₄	126,67	0,019	2025,67	2,32
N ₂	10,08	0,0015	282,20	0,16
CO	733,33	0,11	20533,33	23,50
H ₂	3129,92	0,469	6258,80	7,17
Итого:	6666,67	100	87500	100,00

Материальный баланс процесса представлен в табл. 8.

Таблица 8 – Материальный баланс пароуглекислотной конверсии метана

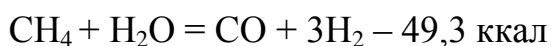
Компонент	Приход			Компонент	Расход		
	g_i , кмоль/ч	G_i , кг/ч	% мас.		g_i , кмоль/ч	G_i , кг/ч	% мас.
CH ₄	1044,95	16719,23	19,11	H ₂ O	2266,67	40800	46,70
C ₂ H ₆	4,13	124,14	0,14	CO ₂	400,00	17600	20,15
C ₃ H ₈	1,80	79,332	0,09	CH ₄	126,67	2025,67	2,32
N ₂	10,08	282,21	0,32	N ₂	10,08	282,20	0,16
CO ₂	233,41	10270,17	11,74	CO	733,33	20533,33	23,50
H ₂ O	3334,71	60024,82	68,60	H ₂	3129,92	6258,80	7,17
Итого:	4629,10	87500	100,00	Итого:	6666,67	87500	100,00

3.2 Тепловой баланс существующей установки

Исходные данные к расчету:

1. Данные материального баланса (табл. 2.3);
2. Температура смеси на входе в печь 550°C [27]
3. Температура смеси на выходе из нее 890°C

4. Тепловой эффект основной реакции :



Реакция эндотермична.

Основное уравнение энергетического баланса:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5,$$

где Q_1 – тепло реакции;

Q_2 – физическое тепло компонентов реакционной смеси на входе в печь;

Q_3 – физическое тепло компонентов реакционной смеси на выходе из нее;

Q_4 – тепло, подводимое в зону реакции продуктами горения топочных газов;

Q_5 – потери тепла.

В нашем случае приход тепла в зону реакции осуществляется за счет физического тепла компонентов исходной смеси и тепла, подводимого в зону реакции продуктами сгорания топочных газов. Расходуется тепло на осуществление эндотермической реакции, потери тепла в окружающую среду, а также уход физического тепла компонентов смеси, покидающей печь:

$$Q_2 + Q_4 = Q_1 + Q_3 + Q_5$$

Рассчитаем количество теплоты, поглощающейся в результате реакции:

$$\begin{aligned} Q_1 &= g_{\text{CH}_4}^{\text{исх}} - g_{\text{CH}_4}^{\text{кон}} \cdot 49,3 = 1044,95 - 126,67 \cdot 1000 \cdot -49,3 \\ &= -45271204 \frac{\text{ккал}}{\text{ч}} = -189414717 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Физическое тепло реагентов и продуктов процесса рассчитывается по формуле:

$$Q_i = g_i \cdot c_i \cdot T,$$

где Q_i – теплота i -го компонента, кДж/ч;

g_i – мольный расход i -го компонента, кмоль/ч;

c_i – молярная теплоемкость i -го компонента, кДж/кмоль·К;

T – температура, К.

или

$$Q_i = G_i \cdot C_i \cdot T,$$

где G_i – массовый расход i -го компонента, кг/ч;

C_i – массовая теплоемкость i -го компонента, кДж/кг·К.

Теплоемкости исходных веществ при данной температуре рассчитываются по формулам:

$$C_p = a + bT + c/T^2$$

или

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^2$$

Результаты расчетов теплоемкостей исходных веществ и продуктов процесса приведены в табл. 9.

Таблица 9 – Теплоемкости компонентов реакционной массы на входе и выходе из печи

Вещество	Коэффициент				Теплоемкость, Дж/моль·К	
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6 / c \cdot 10^{-5}*$	$d \cdot 10^9$	C_p при $T=550^\circ\text{C}$	C_p при $T=890^\circ\text{C}$
CH ₄	17,45	60,46	1,117	-7,20	63,95	77,95
C ₂ H ₆	4,196	154,6	-89,09	16,82	80,46	
C ₃ H ₈	3,305	235,9	-117,6	22,68	130,44	
N ₂	27,87	4,27			31,38	32,84
CO ₂	44,14	9,04	-8,53		52,84	55,28
H ₂ O	27,87	4,27			31,38	32,84
CO	28,41	4,10	-0,46			33,21
H ₂	27,28	3,26	0,502			31,03

* $c \cdot 10^6$ – для органических веществ; $c \cdot 10^{-5}$ – для неорганических веществ.

Расчет количества теплоты компонентов исходной реакционной смеси представлен в табл. 10.

Таблица 10 – Количество теплоты реакционной смеси на входе в печь

Компонент	Мольный расход, кмоль/ч	Удельная теплоемкость, Дж/моль*К	Температура, К	Количество теплоты, кДж/ч
CH ₄	1044,95	63,95	823	54996606,71
C ₂ H ₆	4,13	80,46		273482,74
C ₃ H ₈	1,80	130,44		193233,82
N ₂	10,08	31,38		260323,46
CO ₂	233,41	52,84		10150375,36
H ₂ O	3334,71	31,38		86121353,44
Итого:				151995375,51

Количество прихода тепла:

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 = -189414717 + 151995375,51 = -37419341,49 \text{ кДж/ч}$$

Расчет количества теплоты компонентов реакционной смеси на выходе из печи приведен в табл. 11.

Таблица 11 – Расчет количества теплоты компонентов на выходе из зоны реакции

Компонент	Мольный расход, кмоль/ч	Удельная теплоемкость, Дж/моль*К	Температура, К	Количество теплоты, кДж/ч
H ₂ O	2266,67	32,84	1163	86570745,98
CO ₂	400,00	55,28		25716256,00
CH ₄	126,67	77,95		11483376,52
N ₂	10,08	32,84		384984,63
CO	733,33	33,21		28323573,26
H ₂	3129,92	31,03		112952208,67
Итого:				265431145,05

Количество потерь тепла (Q_5) в окружающую среду составляет около 5% от подаваемого тепла в зону реакции (Q_4), образовавшегося за счет горения топочных газов. Тогда:

$$151995375,51 + x = 265431145,05 + 189414717 + 0,5 \cdot x$$

$$0,95 \cdot x = 302850486,54$$

$$x = Q_4 = 318789986 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла:

$$Q_5 = 0,05 \cdot 318789986 = 15939499,3 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс представлен в табл. 12.

Таблица 12 – Тепловой баланс процесса

Приход			Расход		
	кДж/ч	%		кДж/ч	%
Физическое тепло исходной смеси	151995375,51	32,29	Тепло на эндотермическую реакцию	189414717	40,23
Подвод тепла продуктами сгорания топочных газов	318789986	67,71	Физическое тепло продуктов	265431145,05	56,38
		32,29	Потери тепла	15939499,3	3,39
Итого:		67,71	Итого:		40,23

3.3 Материальный баланс проектируемой установки

Использование труб из сплава [30] позволяет уменьшить толщину стенок и, тем самым, увеличить реакционное пространство.

Исходные данные для расчета:

1. Исходные размеры трубы 114x21;

2. Размеры труб улучшенной конструкции 114x19.

Относительно увеличение реакционного объема:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{d_2^2}{d_1^2}$$

где V_1 / V_2 – относительное увеличение реакционного пространства.

d – внутренний диаметр трубы, м. (

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{(114 - 2 \cdot 19)^2}{(114 - 2 \cdot 21)^2} = 1,05$$

Следовательно, расход реакционной смеси также возрастает в 1,05 раз.

Материальный баланс проектируемой установки представлен в табл.

13.

Таблица 13 – Материальный баланс проектируемой установки

Компонент	Приход			Компонент	Расход		
	g_i , кмоль/ч	G_i , кг/ч	% мас.		g_i , кмоль/ч	G_i , кг/ч	% мас.
CH ₄	1097,33	17557,31	19,11	H ₂ O	2383,65	42905,63	46,7
C ₂ H ₆	4,29	128,63	0,14	CO ₂	420,75	18512,81	20,15
C ₃ H ₈	1,88	82,69	0,09	CH ₄	133,22	2131,50	2,32
N ₂	10,50	294,00	0,32	N ₂	5,25	147,00	0,16
CO ₂	245,14	10786,13	11,74	CO	771,09	21590,63	23,5
H ₂ O	3501,46	63026,25	68,6	H ₂	3293,72	6587,44	7,17
Итого:	4860,60	91875,00	100	Итого:	7007,67	91875,00	100

3.4 Тепловой баланс проектируемой установки

Рассчитаем количество теплоты, поглощающейся в результате реакции:

$$\begin{aligned}
 Q_1 &= g_{CH_4}^{исх} - g_{CH_4}^{кон} \cdot 49,3 = 1097,33 - 133,22 \cdot 1000 \cdot -49,3 \\
 &= -47530623 \frac{\text{ккал}}{\text{ч}} = -198868126,63 \text{ кДж/ч}
 \end{aligned}$$

Расчет количества теплоты компонентов исходной реакционной смеси представлен в табл. 14.

Таблица 14 – Количество теплоты реакционной смеси на входе в печь

Компонент	Мольный расход, кмоль/ч	Удельная теплоемкость, Дж/моль*К	Температура, К	Количество теплоты, кДж/ч
CH ₄	1097,33	63,95	823	59858638,2
C ₂ H ₆	4,29	80,46		294432,91
C ₃ H ₈	1,88	130,44		209178,802
N ₂	10,50	31,38		281054,97
CO ₂	245,14	52,84		11049077,6
H ₂ O	3501,46	31,38		93724070
Итого:	4860,60			165416452

Количество прихода тепла:

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 = -198868126,63 + 165416452 = -33451674,63 \text{ кДж/ч}$$

Расчет количества теплоты компонентов реакционной смеси на выходе из печи приведен в табл. 15.

Таблица 15 – Расчет количества теплоты компонентов на выходе из зоны реакции

Компонент	Мольный расход, кмоль/ч	Удельная теплоемкость, Дж/моль*К	Температура, К	Количество теплоты, кДж/ч
H ₂ O	2383,65	32,84	1163	91038553,8
CO ₂	420,75	55,28		27050286,8
CH ₄	133,22	77,95		12077172,3
N ₂	5,25	32,84		200512,83
CO	771,09	33,21		29781986,4

H ₂	3293,72	31,03		118863405
Итого:	7007,67			279011917

Количество потерь тепла (Q₅) в окружающую среду составляет около 5% от подаваемого тепла в зону реакции (Q₄), образовавшегося за счет горения топочных газов. Тогда:

$$165416452 + x = 279011917 + 198868126,63 + 0,5 \cdot x$$

$$0,95 \cdot x = 312463591,63$$

$$x = Q_4 = 328909043,82 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла:

$$Q_5 = 0,05 \cdot 328909043,82 = 16445452,191 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс представлен в табл. 16.

Таблица 16 – Тепловой баланс процесса

	Приход			Расход	
	кДж/ч	%		кДж/ч	%
Физическое тепло исходной смеси	165416452	33,46	Тепло на эндотермическую реакцию	198868127	36,54
Подвод тепла продуктами сгорания топочных газов	328909044	66,54	Физическое тепло продуктов	328909044	60,44
			Потери тепла	16445452,2	3,02
Итого:	494325496	67,71	Итого:	544222623	40,23

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены физико-химические основы конверсии природного газа в синтез-газ производства метанола, в т.ч. механизм, кинетика и катализаторы процесса;

2. Изучена технология действующей установки паровой конверсии природного газа в синтез-газ ООО «Томет»;

3. Рассмотрены возможности модернизации технологической схемы процесса, в частности предложена замена реакционных труб внутри печи риформинга.

4. В результате замены реакционных труб на конструкции, полученные на основе нового высокоуглеродистого аустенитного сплава, обладающие меньшей толщиной стенки, а, следовательно, большим объемом реакционной зоны, наблюдается повышение производительности печи.

5. Произведены расчеты материальных и тепловых балансов для действующей и проектируемой технологий, на основании которых можно утверждать о повышении производительность печи в 1,05 раз.

Следовательно, предлагаемое в работе решение эффективно скажется на работе всей установки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

4. Zittel , W. and Wurster , R. Hydrogen in the Energy Sector . Ottobrunn : Ludwig - Bolkow – Systemtechnik GmbH , 1996 .
5. Ferreira - Aparicio , P. , Benito , M.J. , and Sanz , J.L. New trends in reforming technologies: From hydrogen industrial plants to multifuel microreformers . *Catalysis Reviews* , 2005 , 47 , 491 .
6. Hou , Z. and Yashima , T. Meso - porous Ni/Mg/Al catalysts for methane reforming with CO₂ . *Applied Catalysis. A, General* , 2004 , 261 (2) , 205 .
7. Liu , B.S. and Au , C.T. Carbon deposition and catalyst stability over La₂NiO₄ / γ - Al₂O₃ during CO₂ reforming of methane to syngas *Applied Catalysis. A, General* , 2003 , 244 (1) , 181 .
8. Fonseca , A. and Assaf , E.M. Production of the hydrogen by methane steam reforming over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors . *Journal of Power Sources* , 2005 , 142 (1 – 2) , 154 .
9. Takehira , K. , Kawabata , T. , Shishido , T. , Murakami , K. , Ohi , T. , Shoro , D. , Honda , M. , and Takaki , K. Mechanism of reconstitution of hydrotalcite leading to eggshell - type Ni loading on MgAl mixed oxide . *Journal of Catalysis* , 2005 , 231 (1) , 92 .
10. Borowiecki , T. , Giecko , G. , and Panczyk , M. Effects of small MoO₃ additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons: II. Ni - Mo/Al₂O₃ catalysts in reforming, hydrogenolysis and cracking of n - butane . *Applied Catalysis. A, General* , 2002 , 230 (1 – 2) , 85 .
11. Suetsuna , T. , Suenaga , S. , and Fukasawa , T. Monolithic Cu - Ni - based catalyst for reforming hydrocarbon fuel sources . *Applied Catalysis. A, General* , 2004 , 276 (1 – 2) , 275 .
12. Инструкция оператору дпу в химическом производстве (отделение риформинга). Часть 2. Производство метилового спирта (метанола). ОАО «Тольяттиазот», 2007 г.

13. Бодров И. М., Апельбаум Л. О. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 4, с. 379-384.
14. Bradford M.C.J., Vannice M.A. Catal. Revs., 1999, v. 41, № 1, p. 1-42.
15. Bradford M.C.J., Vannice M.A. Appl. Catal., 1996, v. A142, № 1, p. 73-122.
16. Gokon, N., Osawa, Y., Nakazawa, D., and Kodama, T. Kinetics of CO₂ reforming of methane by catalytically activated metallic foam absorber for solar receiver - reactors. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34 (2), 1787.
17. Rostrup - Nielsen, J.R., Sehested, J., and Nørskov, J.K. Hydrogen and syngas by steam reforming Advances in Catalysis, 2002, 47, 65.
18. Trimm, D.L. and Önsan, Z.I. Onboard fuel conversion for hydrogen - fuel - cell - driven vehicles. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 2001, 43, 31.
19. Wei, J. and Iglesia, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. Journal of Catalysis, 2004, 224.
20. Wei, J. and Iglesia, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of methane reforming and decomposition reactions on supported iridium catalysts. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004, 6, 3754.
21. О.В. Крылов. Углекислотная конверсия метана/ Российский Химический Журнал. Том XLIV (2000) № 1
22. Osaki T., Horiuchi T., Suzuki K., Mori T. Appl. Catal., 1997, v. A155, № 2, p. 229-238.
23. Lee, D.K., Baek, I.H., and Yoon, W.L. A simulation study for the hybrid reaction of methane steam reforming and in situ CO₂ removal in a moving bed reactor of a catalyst admixed with a CaO - based CO₂ acceptor for H₂ production. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(5), 649.
24. Ayturk, M.E., Engwall, E.E., and Ma, Y.H. Challenges in the formation of composite Pd - Ag -alloy/porous stainless steel (PSS) membranes for high

- temperature H₂ separation . Proceedings of the International Hydrogen Energy Congress and Exhibition . Istanbul, Turkey, 2005 .
25. Tsuru , T. , Yamaguchi , K. , Yoshioka , T. , and Asaeda , M. Methane steam reforming by microporous catalytic membrane reactors . *AIChE Journal* , **2004** , 50 (11) , 2794 .
26. Johnsen , K. , Ryu , H.J. , Grace , J.R. , and Lim , C.J. Sorption - enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as CO₂ - acceptor . *Chemical Engineering Science* , 2006 , 61(4) , 1195 .
27. Lin , S. , Harada , M. , Suzuki , Y. , and Hatano , H. CO₂ separation during hydrocarbon gasification *Energy* , 2005 , 30 (11 – 12) , 2186
28. Ochoa - Fernández , E. , Rusten , H.K. , Jakobsen , H.A. , Rønning , M. , Holmen , A. , and Chen D. Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li₂ZrO₃ as sorbent: Sorption kinetics and reactor simulation . *Catalysis Today* , **2005** , 106 (1 – 4) , 41 .
29. Xiu , G.H. , Li , P. , and Rodrigues , A.E. Subsection - controlling strategy for improving sorption -enhanced reaction process . *Chemical Engineering Research & Design* , 2004 , 82 (2) , 192 .
30. Временный технологический регламент производства метанола мощностью 450 тыс. тонн в год. ОАО "ТоАЗ". 2000 г.
- 31.28. Электронный ресурс: <https://ru.wikipedia.org/>
- 32.29. Электронный ресурс: <http://www.gasdetecto.ru>
- 33.30. Патент РФ 2393260. Жаропрочный сплав. Махлай Владимир Николаевич (RU), Афанасьев Сергей Васильевич (RU), Рощенко Ольга Сергеевна/ ОАО «Тольяттиазот», 2009.