

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 веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Оптимизация технологии вторичного риформинга агрегата
синтеза аммиака Кемико»

Студент

В.Ю. Кормин

(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 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 45 с., 9 рисунков, 14 таблиц, использовано 24 источника, 5 листов графического материала формата А1, КОНВЕРСИЯ, УГЛЕКИСЛОТНАЯ, МЕТНА, КАТАЛИЗАТОРЫ, РЕАКТОР, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

Объектом исследования является установка вторичного риформинга агрегата синтеза аммиака Кемико ПАО "ТольяттиАзот"

Цель работы: оптимизация процесса конверсии природного газа в производстве аммиака.

Графическая часть выполнена на 5 листах и включает химические реакции процесса конверсии природного газа, технологическую схему агрегата синтеза аммиака фирмы Кемико, таблицу материального баланса, чертеж реактора вторичного риформинга, схема вторичного риформинга после модернизации.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса конверсии природного газа, механизм и применяемые катализаторы. Произведена оценка работы действующей установки. В ходе выполнения работы предложена оптимизированная технологическая схема с измененной обвязкой реактора, с меньшей температурой реакции в аппарате, более лучшей конверсией метана и меньшими выбросами CO_2 в атмосферу.

Проведены расчеты материальных и тепловых балансов при работе установки с CO_2

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

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	5
1.1. Физико-химические основы процесса.....	7
1.1.1 Катализатор процесса.....	10
1.1.2 Кинетика процесса.....	13
1.1.3 Механизм процесса.....	14
1.2 Характеристика сырья и готовой продукции.....	16
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	18
2.1 Технологическая схема риформинга природного газа по технологии «Кемико».....	18
2.1.1 Компрессия природного газа.....	18
2.1.2 Сероочистка природного газа.....	18
2.1.3 Первичный риформинг.....	20
2.1.4 Вторичный риформинг.....	21
2.2 Аналитический контроль процесса.....	23
2.3 Возможности модернизации.....	26
2.3.1 Модернизация конструкции печи риформинга.....	26
2.3.2 Новые катализаторы процесса.....	29
2.3.2 Оптимизация движения материальных потоков.....	33
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	34
3.1 Материальный баланс процесса.....	34
3.2 Энергетический баланс.....	39
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	42
Список использованной литературы.....	43

ВВЕДЕНИЕ

Аммиак – бесцветный газ со специфическим запахом. Представляет собой химическое соединение азота и водорода:



Основное применение аммиака находят в получении азотных удобрений, взрывчатых веществ, полимеров, азотной кислоты и других продуктов.

Впервые аммиак был получен в 1774 году Дж. Пристли. Затем в 1785 году был установлен точный химический состав К.Бертолле.

К началу 20 века Габер изобрел маленький контактный аппарат для синтеза аммиака на катализаторе из осмия при повышенном давлении. А в 1913 году заработал первый завод в районе Оппау. В Советском союзе впервые в промышленности был получен аммиак в 1928 году на Чернореченском химическом комбинате.

В настоящий момент крупнейшим производителем аммиака в России является ОАО «Тольяттиазот». Завод вблизи Тольятти в 1979 году начал производить аммиак на агрегате фирмы «Кемико», мощность установки составляла 450 тыс. тонн в год.

На предприятии работает 7 агрегатов аммиака, 4 агрегата фирмы «Кемико», а 3 других АМ-76. В год на заводе получают 3,15 млн. тонн. 10-15% всего полученного аммиака используется в производстве карбамида, а остальная значительная часть отправляется на экспорт.

Целью работы является оптимизация процесса конверсии природного газа в производстве аммиака.

Задачи работы:

1. Рассмотреть существующие методы конверсии природного газа;
2. Изучить физико-химические основы процесса углекислотной конверсии метана в синтез-газ, в т. ч. кинетику, механизм процесса и применяемые катализаторы;
3. Проанализировать данные о действующем процессе конверсии природного газа по технологии «Кемико» ПАО «Тольяттиазот»;
4. Рассмотреть возможности модернизации процесса и выбрать наиболее подходящую;
5. Произвести расчеты для оценки эффективности предлагаемого в работе решения.

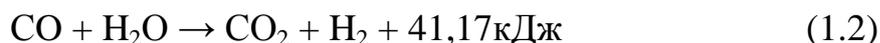
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В настоящий момент применяется три процесса окислительной конверсии метана в синтез-газ: паровая конверсия; парциальное окисление кислородом; уголекислотная конверсия.

1) Паровая конверсия метана используется в промышленности при температуре 700-900 °С в присутствии Ni-катализатора. Этот процесс один из самых популярных и дешевых в производстве водорода.

Процесс состоит из нескольких стадий: гидрирование сырья на Co-Mo-катализаторе и поглощение H₂S; первичный риформинг; вторичный риформинг в печи особой конструкции; конверсия получившегося СО в СО₂; очистка целевого продукта в блоке короткоциклового адсорбции (КЦА).

При этом проходят химические реакции (1.1-1.2):

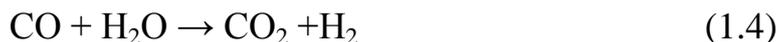


Целевой продукт водород направляется на блок короткоциклового адсорбции, где очищается на угольных фильтрах до 99,9 % об. [1]

2) Парциальное окисление кислородом проводят при температуре 1200-1500 °С, реакция может быть как каталитическая, так и гомогенная, при недостатке кислорода. В результате образуется синтез-газ в соотношении $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}} = 2$. Химическая реакция (1.3) имеет вид:



Такой метод мог бы иметь 100% конверсию, если бы не параллельные реакции (1.4-1.7):



Гомогенное окисление метана (окисление в объеме) процесс без использования катализатора. Температура процесса 1200 °С. Синтез-газ

после очистке от сероводорода имеет состав $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$. Далее он направляется на синтез углеводородов методом Фишера-Тропша. Схема процесса показана на рис. 1



Рисунок 1. Схема процесса образования синтез-газа некаталитическим методом.

Окисление на Ni-катализаторе позволяет снизить температуру процесса. Так на $25\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ температура составляет 700°C при этом селективность 95% при полной конверсии метана.

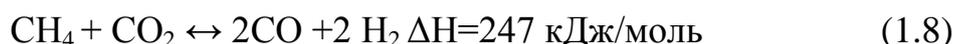
При малом времени контакта объемная скорость 10000 ч^{-1} и выше приводит к хорошему смешиванию и практически не зависит от массопереноса. Малое время контакта достигается при проходе реакционной смеси через катализатор, нанесенный на керамические блоки либо металлические сетки.

При времени контакта $10^{-5} - 10^{-1}$ селективность процесса по синтез-газу составляет 90% при этом конверсия метана почти полная. Метан окисляется при малом времени контакта, тем самым избегая реакций глубокого окисления, паровой и уголекислотной конверсии. Этот процесс является перспективным из-за возможности использования аппарата меньших размеров, а также уменьшить тепловые нагрузки [2].

При практическом применении процесса используют повышенные давления. При давлении 3 МПа и отсутствия пара в реакторе температура достигается свыше 1000°C . В присутствии пара снижается температура и увеличивается конверсия метана. При давлении 3 МПа и соотношении $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{CH}_4} = 3$ температура снижается до 950°C , а конверсия достигает 90%.

Достоинством метода является себестоимость, которая в полтора раза ниже, чем при получении синтез-газа паровым методом. Недостатками метода является: дороговизна кислорода, цена которого составляет 50% от общей стоимости процесса; метод является взрывоопасным; из-за возможных локальных перегревов происходит разрушение катализатора; при проведении газофазных реакций возможно образование углерода [3].

3) Углекислотная (сухая) конверсия метана (реакция 1.8).



В последнее время этот процесс пользуется популярностью из-за вовлечения в него диоксида углерода. Диоксид углерода является неисчерпаемым сырьем, во-первых, он содержится в достаточных количествах в атмосфере, а во-вторых, является побочным продуктом многих промышленных процессов.

Взаимодействие метана с диоксидом углерода в соотношении $\frac{\text{CH}_4}{\text{CO}_2} = \frac{1}{1}$ на металлических катализаторах было изучено Фишером и Тропшем. Трудностью в этом процессе является загрязнение углеродом металлических катализаторов. Некоторые авторы предлагают в качестве сырья также использовать водяной пар для снижения отравления катализатора. Либо применить совместный риформинг CH_4 с $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ и O_2 или CH_4 с CO_2 и O_2 , что позволяет также уменьшить электропотребление.

1.1. Физико-химические основы процесса

Углекислотная конверсия метана – эндотермическая реакция. Кроме целевой реакции (1.8) в процессе также протекают реакции получения углерода (1.9):



И другие побочные реакции (1.10-1.11):



Все реакции являются эндотермическими и проходят при высоких температурах.

На рис. 2 показана зависимость избирательности по оксиду углерода и водорода и конверсии метана от температуры при 0,1 и 2 МПа.

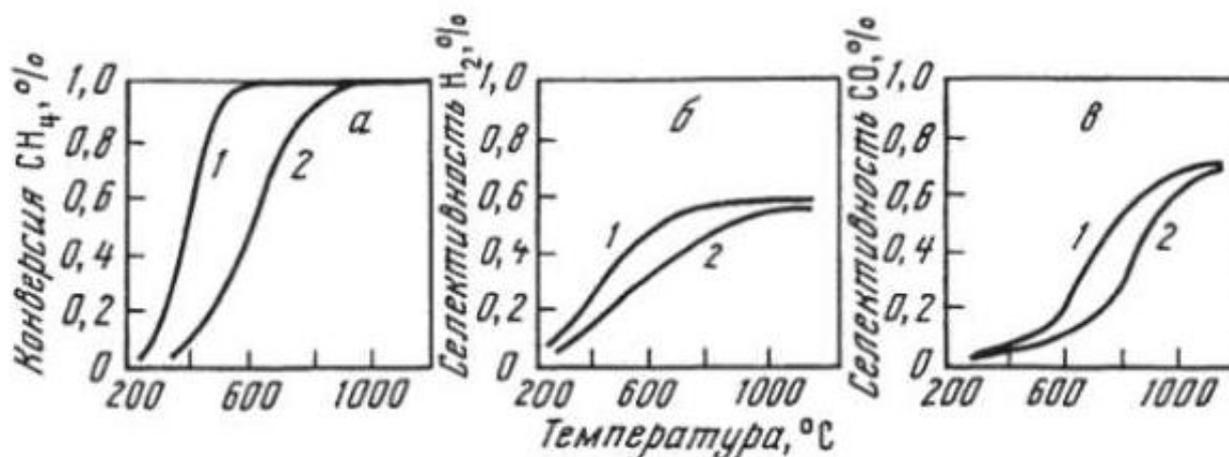


Рисунок 2 – Селективность процесса:

а – зависимость конверсии метана от температуры; б – зависимость селективности водорода от температуры; в – зависимость селективности оксида углерода от температуры; 1 – давление 0,1 МПа; 2 – давление 2МПа.

Из рис. 2 видно, что при температуре 1000-1100 °С конверсия и селективность близка к 100%.

Повышение давления процесса значительно снижает степень конверсии исходного углеводорода. Конверсия метана повышается вместе с увеличением показателя температуры, снижением давления в системе, а также с избытком водяного пара в исходном сырье.

Добавление углекислого газа в качестве компонента сырья процесса никак не влияет на степень конверсии исходного углеводорода. Оно необходимо только лишь для регулирования мольного соотношения окиси углерода и водорода.

Повышение давления тормозит процесс конверсии метана тем сильнее, чем ниже температура. Однако на промышленных установках конверсии метана используется повышенное давление. Это связано, прежде всего, со

снижением энергозатрат на проведение процесса, т.к. нет необходимости в сжатии получаемого газа, т.к. объем его значительно превышает объем исходной смеси.

Из-за проблемы подвода тепла в систему рассматривают комбинированную конверсию метана $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. На рис.3 показано, что в реакции $50\% \text{CH}_4 + (50-x)\% \text{CO}_2 + x\% \text{O}_2$ термонейтральность возможна при $x = 23\%$, температура процесса 800°C .

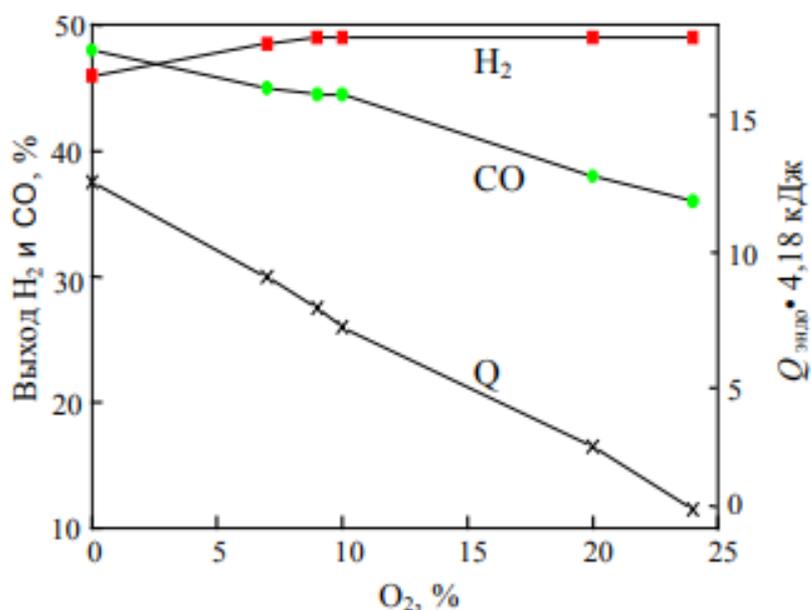


Рисунок 3. Зависимость выхода водорода, оксида углерода и тепловой эффект реакции при температуре 800°C и давлении $0,1\text{МПа}$ от количества кислорода в смеси

При изменении соотношения компонентов реакции получается газ состава $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$ при этом сохраняется термонейтральность.

При условии, что смесь содержит $38\% \text{CH}_4$, $43\% \text{CO}_2$, $19\% \text{O}_2$ в условиях: температура 800°C и давление 1 атм в результате имеем продукты $36,0\% \text{H}_2$ и $36,4\% \text{CO}$. При увеличении температуры в результате реакции получается избыток CO , а при уменьшении — избыток водорода. На рис. 4 графически изображена зависимость выхода водорода, оксида углерода и теплового эффекта от давления и температуры в смеси $38\% \text{CH}_4$, $43\% \text{CO}_2$,

19% O₂. При таком соотношении исходных компонентов с увеличением давления от 1 атм до 10 выход целевых продуктов снижается на 2-3%.

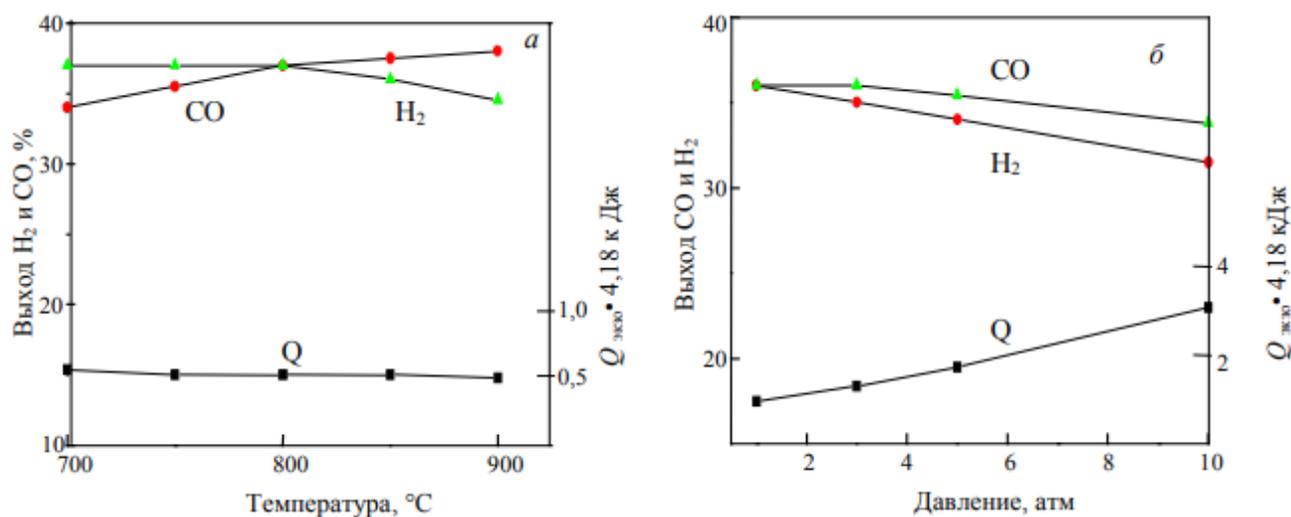


Рисунок 4. зависимость водорода, оксида углерода и теплового эффекта от температуры (а) и давления (б) в смеси 38% CH₄, 43% CO₂, 19% O₂ [4]

1.1.1 Катализатор процесса

В промышленности используется никелевый катализатор, нанесенный на керамический носитель с низким содержанием кремния. Такой катализатор имеет один существенный недостаток, он склонен к закоксовыванию и тем самым снижается активность катализатора. Существуют различные способы борьбы с этим явлением, например, отложение углерода препятствует пассивацией серы. Она мешает углероду образовывать большие скопления и тем самым затормаживает процесс углеотложения [5].

Никелевые катализаторы, в качестве носителей которых используются оксиды магния, кальция, марганца или циркония, устойчивы к процессу коксообразования и при этом обладают высокими эксплуатационными показателями в сравнении с никелем, нанесенным на оксид алюминия, который проявляет высокую активность в начале своей эксплуатации.

Хорошую активность проявляют порошки железа, кобальта, никеля которые смешивают с порошком огнеупорной керамики. Так при температуре 740°C и объемной скорости 4500 ч⁻¹ выход целевых продуктов 94%. А при увеличении объемной скорости до 6100 ч⁻¹ выход достигал 71%. При этом катализатор сохранял свою активность в течении 70 ч.

Катализатор Ni/SiO₂ обладает высокой активностью. Температура при которой совершается 50% реакции CO₂ на данном катализаторе 640°C. Для сравнения на оксидах CaO и Fe₂O₃ температура составляет 900-1000°C [6]. Также оксиды быстрее зауглероживаются в сравнении с никелем.

Конверсия смеси CH₄ + CO₂ на разных катализаторах при температуре 800°C составила:

на Ni/Al₂O₃ – 83,1%;

на Co/ Al₂O₃ – 74,2%;

на Fe/ Al₂O₃ – 3,4%.

Активность катализаторов показана в ряду [7]: Ni/TiO₂ >> Ni/MgO > Ni/ Al₂O₃ > Ni/SiO₂.

Также был разработан стойкий к углеотложениям катализатор, представляющий собой систему Ni_{0,03}Mg_{0,97}O, полученную соосаждением солей никеля и магния [8]. При этом полученная каталитическая система соответствует по своей активности нанесенному катализатору такого же состава (3%NiO/MgO).

Катализатор при 13% Ni в составе Al₂O₃ хорошо устойчив к образованию кокса, при большем содержании Ni образуются угольные нити [10]. Также на Ni/SiO₂ образуются угольные нити, но снижение активности катализатора не происходит [9].

Хорошая каталитическая активность при температуре 580°C наблюдается у никелевых катализаторов, которые нанесены на не кислые цеолиты MgY и NaY. При количестве Ni 20% выход синтез-газа максимальный [10].

В работе [11] представлено описание высокоселективного и стабильного никелевого катализатора, применение которого возможно в углекислотной конверсии метана. Данный катализатор может быть получен путем осаждения никеля на оксид $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, который предварительно модифицирован путем пропитки нитратом алюминия.

На установке конверсии метана ОАО «ТоАЗ» применяются различные виды катализаторов указанные в таблице 1.1 и 2.1.

Таблица 1.1 - Характеристика катализаторов первичного риформинга.

Наименование катализатора	Состав катализатора, %, масс.	Форма, размер, мм.	Насыпной вес, т/м ³
Первичный риформинг метана			
Каталко 57-4Q	NiO-16 SiO ₂ <0,15 CaAl-остальное	Quadralob высота=17,5 Øвнеш=13 Øотв=3,3	0,850
Каталко 57-4GQ	NiO-16 SiO ₂ <0,15 CaAl-остальное	Quadralob высота=20 Øвнеш.=16 Øотв=4,4	0,760
НИАП-03-01	NiO >16 % Промотированный оксид никеля, нанесенный на термостойкие пористые корундовые гранулы	Цилиндрические гранулы с двояковыпуклыми торцами и 10-ю отверстиями Высота=14,5±0,5 Ø = 16,5±0,5 Ø отв=3,0±0,2	1,0±0,1

Таблица 2.1 - Характеристика катализаторов вторичного риформинга

Наименование катализатора	Состав катализатора, %, масс.	Форма, размер, мм.	Насыпной вес, т/м ³
Вторичный риформинг метана			
Каталко 23-8EQ/54-8Q	NiO-8/10 SiO ₂ <0,1/0,15 CaAl-остальное	Quadralob высота=20/17 Øвнеш=33/13 Øотв=9/3,5	1,10/0,8
Каталко 23-8EQ/54-8Q	NiO-8/10 SiO ₂ <0,1/0,15 CaAl-остальное	Quadralob - Цилиндр с 4-мя выемками, 4-мя оверстими и сводчатыми торцами	1,10/0,8
C-14LDP	NiO 9±1,0 % Носитель Ca Al-остальное	Кольцо с 10 отверстиями 19 x 16	0,8±0,1
RKS-2P/RKS-2-7H	NiO >3-6/8% MgAl ₂ O ₄ - остальное	Кольцо Øнар=25-26 Øвнутр=19-22 Высота 19-20 Цилиндр с 7 осевыми отверстиями Высота=15-18 Øнар=19-20 Øвн=7x(4÷5)	1,0 ±0,1 0,90±0,1

1.1.2 Кинетика процесса

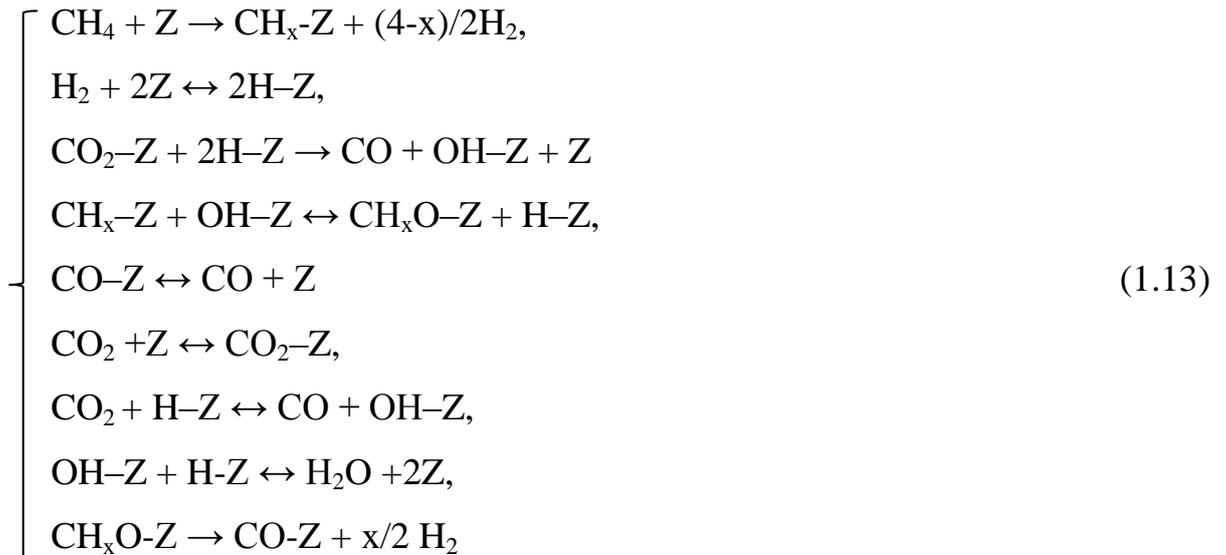
Углекислотная конверсия метана представляет собой совокупность реакции обратной конверсии водяного пара и паровой конверсии метана. В случае протекания процесса на никелевой фольге при 800-900°C реакция описывается кинетическим уравнением (1.12):

$$r = \frac{kP_{\text{CH}_4}}{1+aP_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}+bP_{\text{CO}}}, \quad (1.12)$$

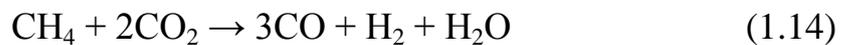
где k , a , b – константы; P_{CH_4} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{H_2} , P_{CO} - парциальные давления метана, воды, водорода и CO соответственно.

Такое уравнение получается из-за того что в смеси находится водяной пар и на практике сначала протекает паровая конверсия с образованием воды в результате реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Исследование кинетики и на ИК-спектрометре углекислотной конверсии метана на Ni/TiO₂, Ni/SiO₂, Ni/C и Ni/MgO катализаторах привело к предложению следующего механизма [12]:



Суммарно реакция выглядит так:



Кинетическое уравнение (1.15) такого механизма:

$$r = \frac{k_1 P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}{K P_{\text{H}_2}^{(4-x)/2} P_{\text{CO}}}, \quad (1.15)$$

разложение CH_4 , CH_xO и CO_2 , являются лимитирующими стадиями. CO_2 и H_2 образуются в результате реакции групп OH и CH_x с образованием промежуточных комплексов CH_xO .

При температуре 850-900 °C на Ni/Al₂O₃ кинетическое уравнение (1.16):

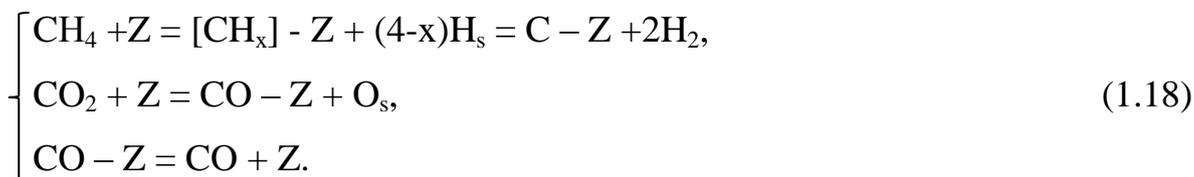
$$r = kP^{1/2} \quad (1.16)$$

1.1.3 Механизм процесса

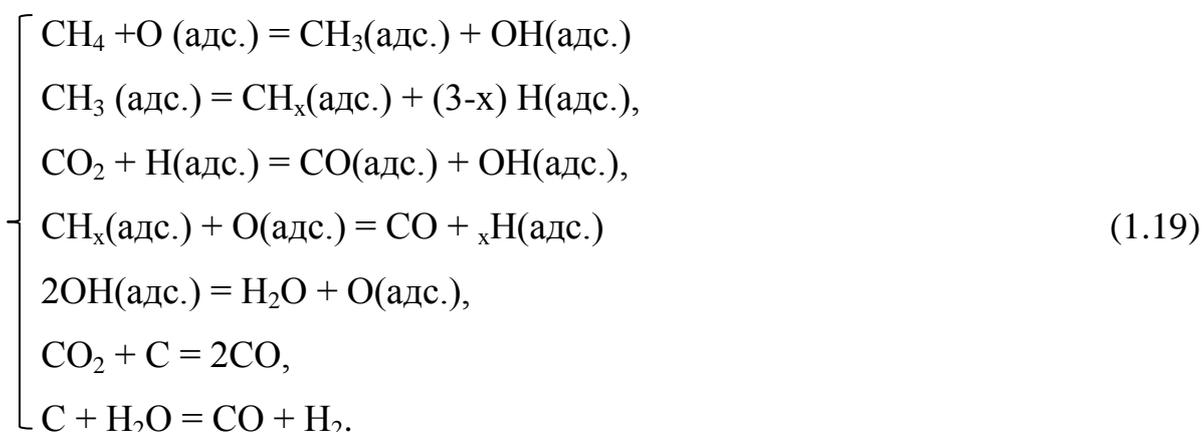
Предполагаемый механизм процесса рассматривает диссоциативную адсорбцию метана и диоксида углерода не включающая в себя стадию взаимодействия CH_x с водой [13].



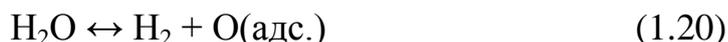
Механизм процесса тогда выглядит:



Другие исследователи включают в процесс реакцию Будуара [16]:



Вода диссоциирует:



Реакция по которой образуется половина CO:



При катализе на поверхности Ni существует карбид Ni_3C :



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: $\text{Ni}(110) > \text{Ni}(100) > \text{Ni}(111)$.

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 С, Н и О на массивных металлических катализаторах или на металлах, нанесенных на инертные носители;

2) диссоциация CH_4 и взаимодействие фрагментов С или CH_x с CO_2 или с CO_3^{2-} на металлах, нанесенных на основные носители. В последнем случае взаимодействие облегчается в присутствии добавок оксидов переходных металлов, участвующих в восстановлении CO_2 .

1.2 Характеристика сырья и готовой продукции

Сырьем процесса является природный газ и диоксид углерода.

Природный газ имеет состав, указанный в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Характеристика природного газа

Показатель	Норма
Теплота сгорания низшая, МДж/м ³ , не менее	31,8
Область значений числа Воббе, МДж/м ³	41,2-54,5
Массовая концентрация сероводорода, г/м ³	0,02
Массовая концентрация меркаптановой серы, г/м ³	0,036
Объемная доля кислорода, %, не более	1,0
Масса механических примесей в 1 м ³ , г, не более	0,001
Интенсивность запаха газа при объемной доле 1% в воздухе, балл	3
Метан CH_4	95-94
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	0,0-0,56

Давление газа на технологию, кгс/см ²	45
Давление расчетное, кгс/см ²	61
Требуемый расход на технологию, нм ³ /час	36350
Температура, °С	-10/+30
Давление газа на топливо, кгс/см ²	13
Требуемый расход на топливо, нм ³ /час	18330

Диоксид углерода имеет состав, указанный в таблице 1.4.

Таблица 1.4 - Характеристика CO₂

Показатель	Норма
Молекулярный вес	44,01
Плотность относительно воздуха	1,57
Расход норма (SOR), нм ³ /час	9440
Расход норма (EOR), нм ³ /час	9145
Расход расчетный, нм ³ /час	12000
Температура норма, °С	45
Температура расчетная, С	100
Давление норма, кгс/см ²	1,2
Давление расчетное, кгс/см ²	4,4
Состав	
СО ₂ мин.	98
N ₂ макс.	0,45
СН ₄ макс.	0,45
H ₂ макс.	1,10
H ₂ O	насыщение

Целевым продуктом реакции является оксид углерода и водород, требования к которому указаны в таблице 1.5 по ГОСТ 51673-2000 [14].

Таблица 1.5 - Характеристика H₂

Показатель	Высший сорт	Первый сорт
Объемная доля водорода в пересчете на	99,9999	99,9999

сухой газ, %, не менее		
Суммарная объемная доля кислорода и аргона, %,	0,00002	0,0002
Доля азота, %	0,00005	0,0005
Доля метана, %	0,00003	0,0003
Доля паров воды, %	0,0002	0,002

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Технологическая схема риформинга природного газа по технологии «Кемико»

2.1.1 Компрессия природного газа

Природный газ с давлением 0,7-1,7МПа и температурой 35°С поступает в сепаратор G-115, где выделяется газовый конденсат, в котором содержатся жидкие углеводороды. Далее они нагреваются в подогревателе E-118 до температуры 35°С.

Смесь газа из неиспарившихся жидких углеводородов и конденсат из сепаратора подается в дегазатор G-112, где понижением давления до 0,6 МПа выделяют растворенные газообразные углеводороды, которые далее отправляются на сжигание в факельной установке.

Далее жидкие углеводороды подаются в сборник I-301.

Газ нагревается в подогревателе E-116 до температуры 148°С и с давлением 0,35-0,4 МПа пройдя сепаратор G-111, направляется на 1 ступень центробежного однокорпусного двухступенчатого компрессора, где давление достигает 2,4 МПа, а температура 175°С.

В холодильнике E-110 происходит межступенчатое охлаждение газа.

Природный газ через сепаратор G-110 направляется в компрессор 2 ступени.

Конденсат, выделившийся в сепараторе, поступает в дегазатор G-112.

Природный газ, пройдя 1 ступень компрессора, с давлением 4,3 МПа и температурой 150 °С поступает на сероочистку.

2.1.2 Сероочистка природного газа

Количество сернистых соединений в природном газе, поступающего на производство аммиака должно быть не более 80 мг/нм³. Они представлены в виде меркаптанов, сульфидов и сероводорода. Сернистые соединения – яд для стадии паровой конверсии углеводородов. Количество серы перед трубчатой печью должно быть не более 0,2 ppm.

Сероочистка природного газа происходит в две ступени:

1- гидрирование на AlCo-катализаторе соединения серы и сероводорода;

2-поглощение окисью цинка сероводорода.

Для первой ступени азотоводородная смесь должна составлять 16% от объема природного газа. Она отбирается на дозировку после компрессора К-601 либо из общезаводской сети, давление азотоводородной смеси 4,5-4,8 МПа.

Смесь природного газа и азотоводородной смеси поступает в змеевики огневого подогревателя D-113, где происходит нагрев до 360-400 °С дымовыми газами.

Затем смесь направляется в реактор гидрирования F-100, где гидрируются соединения серы в сероводород на алюмокобальтовом катализаторе. Температура процесса 360-400 °С, объемная скорость 1050 нм³ природного газа/м³ катализатора в час:

- для меркаптанов



- для сульфитов



где $R = C_nH_{2n} + 1$;

- для карбонилсульфидов



Для поддержания активности катализатора температуру постепенно увеличивают с 350 °С до 400 °С. Отложение углерода на катализаторе происходит при увеличении температуры более 400 °С. При зауглероживании катализатора его регенерируют или перегружают.

Далее смесь последовательно проходит два адсорбера F-101 А/В, в которых находится окись цинка.

Реакция происходит при объемной скорости 910 нм^3 природного газа/ м^3 поглотителя час:



Реакция необратима, поэтому при загрязнении поглотителя серой в объеме 15-18% от общего веса, он заменяется свежим.

Далее смесь с содержанием серы не более 0,2 ppm поступает на конверсию метана, которая осуществляется в две ступени.

2.1.3 Первичный риформинг

Первая ступень конверсии метана происходит в трубчатой печи.

Газовая смесь после очистки от серы смешивается с водяным паром, который поступает из паросборника G-113 после пароперегревателя, который находится в конвекционной камере трубчатой печи D-114.

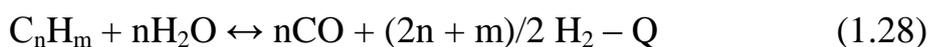
Температура пара 325-340 °С и давление 3,8-4,2 МПа.

Перед трубчатой печью пар : природный газ = (3,4-4,3) : 1 $\text{нм}^3/\text{нм}^3$. При снижении соотношения пар / газ менее 2, катализатор зауглероживается и разрушается.

Далее парогазовая смесь направляется в два подогревателя, которые работают параллельно D-102 А/В. Они расположены в камере конвекции трубчатой печи D-101, там смесь подогревается дымовыми газами до 520 °С.

Затем смесь подается в реакционные трубы, которые находятся в двух камерах радиации трубчатой печи D-101.

В реакционных трубах на катализаторе, который представляет собой окись никеля, нанесенная на керамический носитель с низким содержанием кремния при температуре 830 °С и объемной скорости 1040 м³ природного газа / м³ катализатора в час, происходит реакции (1.1-1,5) а также реакция паровой конверсии гомологов метана (1.28) :



Количество метана в газе после печи составляет 8-10%. Она поддерживается при помощи изменения температуры на выходе из реакционных труб. Температура регулируется теплом, которое передается реакционными трубами в камерах радиации.

В трубчатой печи также находится камера конвекции, которая снабжена 40 дополнительными горелками. В горелках применяется природный газ, он поступает из коллектора топливного газа, где подогревается до 200 °С дымовыми газами в трубчатой печи D-111.

В процессе используется тепло дымовых газов, а также тепло после сжигания газа в горелках.

Тепло применяется: для разогрева в подогревателях D-102 А/В до температуры 520 °С парогазовой смеси; для получения в котле-утилизаторе D-106 насыщенного пара, давление 10,5 МПа; для подогрева в двухступенчатом подогревателе D-103 А/В паровоздушной смеси до 470-520 °С; используется в двухступенчатом перегревателе D-107 А/В для перегрева пара до 430-445 °С; в пароперегревателе D-114 для перегрева пара давлением 3,8-4,2 МПа до температуры 325-340 °С; для котлов высокого и среднего давления для подогрева деминерализованной воды до 160 и 250 °С соответственно; используется в подогревателе D-111 А/В для нагревания топливного природного газа до 200 °С; в подогревателе D-116 нагреваются танковые и продувочные газы до 210 °С.

После использования тепла дымовых газов с температурой 200°C Сони выбрасываются в атмосферу центробежными вентиляторами К-101 А/В.

2.1.4 Вторичный риформинг

После трубчатой печи происходит вторая ступень конверсии метана – паровоздушная конверсия на катализаторе в шахтном конверторе. Конверсия остаточного метана осуществляется паром.

Центробежным компрессором К-602 подается воздух из атмосферы, очищаясь от пыли в фильтре Р-601, в центробежный двухкорпусной четырехступенчатый компрессор с приводом от паровой конденсационной турбины. Она работает на паре с давлением $3,8-4,2$ МПа и $0,35-0,4$ МПа, который направляется на лопатки низкого давления.

Далее воздух ($0,22$ МПа, 190°C) охлаждается в холодильнике Е-608, затем через сепаратор G-608 на вторую ступень компрессора. Воздух с давлением $0,6-0,8$ МПа и температурой 190°C проходит через холодильник Е-609 и сепаратор G-609 на третью ступень. После нее с давлением $1,6-18$ МПа и температурой 190°C направляется в холодильник Е-610, затем в сепаратор G-610.

Из четвертой ступени компрессора отбирается воздух на нужды КИП. И с давлением $3,6$ МПа и температурой 190°C подается в процесс.

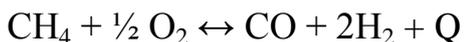
Воздух для процесса не должен содержать каталитических ядов, а именно сернистых соединений, фосфатов, хлора и тд.

Соотношение водород : азот должно поддерживаться в процессе $3 : 1$.

Перед подогревателем D-103в трубопровод воздуха поступает пар в небольшом количестве из коллектора пара $3,8-4,2$ МПа.

После перемешивания смесь поступает на нагрев до $470-520^{\circ}\text{C}$ в двухступенчатый подогреватель камеры конвекции трубчатой печи D-103 А/В В конверторе метана происходит реакция горения и окисления:





Тепло выделившееся в результате реакции необходимо для конверсии остаточного метана.

Реакция остаточного метана с водяным паром:



Остаток метана в сухом газе менее 0,55% об.

Далее парогазовая смесь охлаждается до температуры 537°С при этом давление 10,5 МПа в котле утилизаторе высокого давления Е-101 и до 380°С в котле утилизаторе среднего давления Е-107 при давлении 4,2 МПа [15].

2.2 Аналитический контроль процесса

В табл. 2.1 приведен план аналитического контроля за процессом синтеза аммиака фирмы «Кемико» [15].

Таблица 2.1 – Аналитический контроль

Наименование стадии процесса места отбора пробы	Что контролируется	Частота контроля	Нормы и технические показатели
1	2	3	4
<p>Сероочистка</p> <p>Трубопровод природного газа перед сепаратором поз. G-115</p>	Природный газ на входе в агрегат	1 раз в неделю (п.п.1.2 дополнительно по требованию)	1. Органические сернистые соединения (в пересчете на серу) - 60 мг/нм ³ ; 2. H ₂ S (в пересчете на серу) - до 20 мг/нм ³ ; CO ₂ - до 0,2% об.; CH ₄ - 74,9 - 95,9% об.; C ₂ H ₆ - 0,1 - 6,65% об.; C ₃ H ₈ - 0,24 - 2,37% об.; C ₄ H ₁₀ - 0,08 - 0,53% об.; C ₅ H ₁₂ - 0,84% об.; 9. N ₂ до 10 % об. Теплотворная способность
Трубопровод газовой смеси после огневого подогревателя поз. D-113 (8 дюйм. NG-109)	Газовая смесь	1 раз в неделю, в период пуска по требованию	H ₂ - 2,5 - 4,0%

Трубопровод газовой смеси после аппарата гидрирования поз. F-100 (8 дюйм. NG-110)	Газовая смесь	По требованию	1. S - органическая (меркаптаны, карбонилсульфиды) в пересчете: 1. на серу - 0 - 10 мг/нм ³ ; 2. H ₂ S - 70 - 80 мг/нм ³
Трубопровод газовой смеси после аппаратов поглощения (поз. F-101 А/В) а) 8 дюйм. NG-112 б) 8 дюйм. NG-113	Газовая смесь а) после первого аппарата по ходу газа б) после второго аппарата по ходу газа	1 раз в неделю По требованию По требованию	а) H ₂ S - в пересчете на серу до 80 мг/нм ³ б) H ₂ S - не более 0,2 ppm

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4
Трубопровод дымовых газов огневого подогревателя D-113 Трубопровод азотоводородной смеси с КАТЗ	Дымовые газы Азотоводородная смесь	По требованию	а) O ₂ - н/б 5,0 % б) CO ₂ - до 9,3 % а) N ₂ - н/б 30 % б) H ₂ - н/м 70 %
Конверсия метана Трубопровод воздуха перед подогревателем поз. D-103 А/В (10 дюйм. А-612) Трубопровод парогазовой смеси перед подогревателем поз. D-102 А/В (16 дюйм. NG-131)	Воздух Парогазовая смесь	По требованию По требованию	1. Сернистые соединения в пересчете на серу - не более 0,05 мг/нм ³ 2. Хлор и другие галлоиды в пересчете на хлор - не более 0,01 мг/нм ³ Пар : газ - 3,4 : 4,3 нм ³ /нм ³
Трубопровод конвертированного газа на выходе из трубчатой печи поз. D-101	Конвертированный газ после D-101	1 раз в сутки п.6 – 1 раз в неделю - полный состав	1. CO - 8,5 - 11 % 2. CO ₂ - 8,5 - 11 % 3. H ₂ - 67 - 70 % 4. N ₂ - 2 - 3 % 5. Ar - 0,01% 6. CH ₄ - 9 - 12 % соотношение пар : газ = 0,815
Трубопровод дымовых газов трубчатой печи D-101 Конвертированный газ после конвертора метана II ступени	Дымовые газы Конвертированный газ после H-101	По требованию По требованию 1 раз в неделю	O ₂ - 2 - 4 % CO ₂ - до 10,7 % CH ₄ - н/б 0,5 %

<p>Система парообразования</p> <hr/> <p>Паросборник высокого давления (поз. G-105 12 дюйм. 1500 - 1а 12 дюйм. 1500 - 1в</p>	<p>Пар из паросборника</p>	<p>1 раз в сутки 1 раз в сутки 1 раз в сутки</p>	<p>SiO₂ - не более 0,02 мг/л Na (+1) - до 0,015 мг/кг pH = 8,5 - 9,5</p>
<p>Паросборник высокого давления после холодильника E-112 (1/2 дюйм. BO-18)</p>	<p>Котловая вода из паросборника</p>	<p>1 раз в смену п. 1,2,3 п.4- 1 раз в сутки п.5 – 1 раз в неде-лю</p>	<p>1. pH = 9,5 – 10,4 2. Ион фосфорной кислоты 1 - 5 мг/л 3. SiO₂ не более 2 мг/л 4. Хлориды не более 1 мг/л 5. Железо до 3 мг/л</p>

2.3 Возможности модернизации

Все способы по повышению производственной мощности установок первичного риформинга можно разделить на три группы:

1. Способы, предусматривающие замену конструкции основных аппаратов;
2. Применение новых катализаторов и оптимизация режимов работы установки.
3. Способы, заключающиеся в изменении технологической схемы процесса (добавление дополнительной аппаратуры или ее устранение, изменение направления и числа потоков и т.д.);

2.3.1 Модернизация конструкции печи риформинга

В работе [16] приводится описание новой печи риформинга, характеризующейся сплошной зоной нагрева.

Описываемая конструкция печи представлена на рис. 2.1.

Печные трубы, заполненные никелевым катализатором, образуют внутри печи несколько параллельных рядов. Тепло, необходимое для проведения паровой конверсии природного газа, подводится к реакционным трубам путем использования длинномерных пористых горелок, расположенных между рядами трубных реакторов.

Конструкция печи предусматривает наличие байонетных труб (1) и пористых горелок (2) (рис. 2). В конфигурации, показанной на фиг. 1, трубы не доходят до входа печи и находятся над вытяжными трубами (4) для удаления дымовых газов, тогда как горелки (2) доходят до уровня под каналами (3) подачи воздуха.

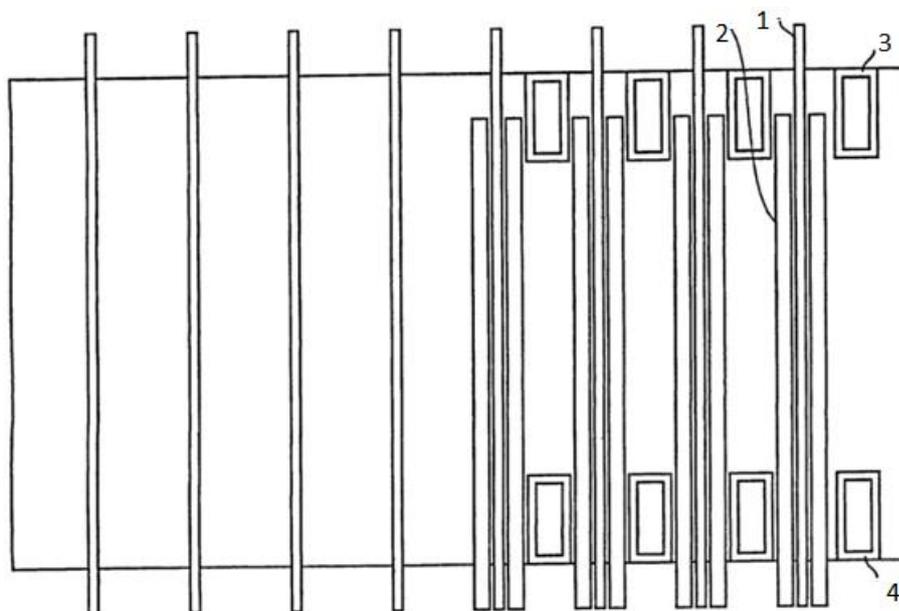


Рисунок 1.1 – Печь парового риформинга природного газа, оснащенная пористыми горелками:

1 – трубы, заполненные катализатором; 2 – пористая длинномерная горелка;
3 – каналы подачи воздуха; 4 – вытяжные трубы

Преимуществом описываемой конструкции по сравнению с используемой на ПАО «Тольяттиазот» являются меньшие габариты, что связано с расположением реакционных труб на расстоянии менее чем 1 м. При использовании обычных горелок данное расстояние составляет около двух метров. Таким образом, производительность установки может быть повышена вдвое.

Пламя, получаемое в результате горения (рис. 1.2), остается изолированным в непосредственной близости от пористого цилиндрического элемента, поэтому достаточно небольшого расстояния порядка 500 мм и предпочтительно порядка 400 мм между горелкой и трубами с катализатором, чтобы избежать любой возможности появления горячих точек.

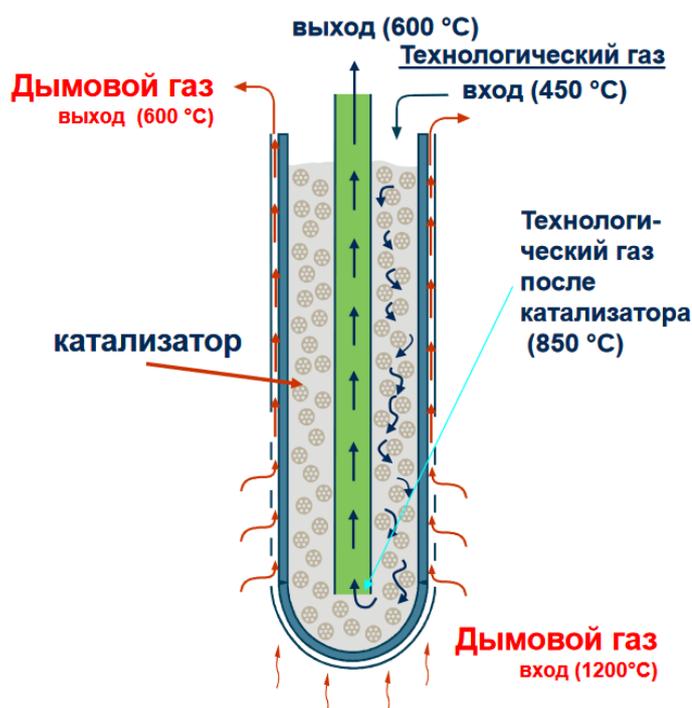


Рисунок 2 - Вид сбоку типового расположения горелок и нагреваемых труб в печи парового риформинга в соответствии с настоящим изобретением

На рис. 1.3. представлено устройство печи, разработанной фирмой Haldor Topsoe.

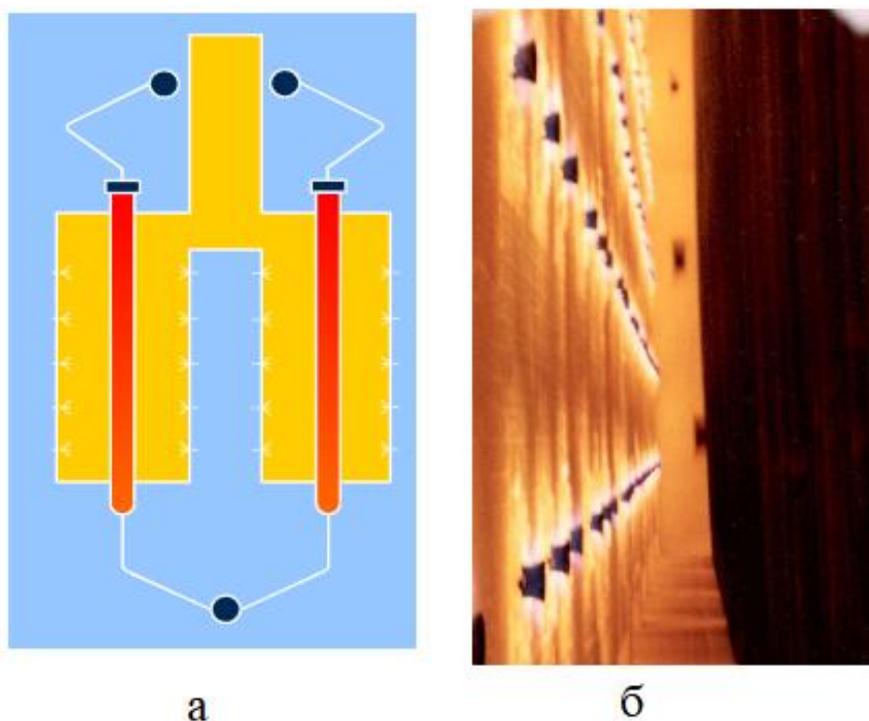


Рисунок 1.3 – Конструкция печи риформинга фирмы Haldor Topsoe:
а – конструкция печи с излучающими стенами; б – внутреннее устройство

Данная конструкция обладает рядом преимуществ:

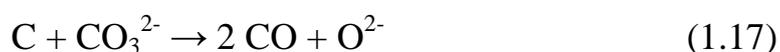
- Эффективное использование энергии на конверсию;
- Направление пламени в стену исключает заброс пламени на трубы;
- Противоток технологического и дымового газа. [17]

2.3.2 Новые катализаторы процесса

Наиболее активными в процессе конверсии метана являются нанесенные никелевые катализаторы. К сожалению, данные каталитические системы склонны к процессу закоксовывания в процессе конверсии. Существует несколько способов борьбы с углеотложениями, одним из которых является подавление отложения кокса на никеле с помощью пассивации серой. Использование серы значительно снижает образование больших количеств отложений угля на поверхности никелевого катализатора, при этом незначительно ингибируя реакцию (1.2).

Катализатор, представляющий собой никель, нанесенный на основной носитель, менее подвержен процессу углеотложения. Например, никелевые катализаторы, в качестве носителей которых используются оксиды магния, кальция, марганца или циркония, устойчивы к процессу коксообразования и при этом обладают высокими эксплуатационными показателями в сравнении с никелем, нанесенным на оксид алюминия, который проявляет высокую активность в начале своей эксплуатации.

Имеются данные о том, что коксообразование протекает со значительно меньшей скоростью в случае, если носитель характеризуется высокой основностью по Льюису. Например, на высокоосновных носителях CaO, MgO, TiO₂ протекает обратная реакция Будуара, когда адсорбированный оксид углерода (IV) вступает в реакцию с углеродом:



В каталитических системах, содержащих в качестве носителей, например, оксид алюминия, могут применяться щелочные добавки. По-

видимому, образование не слишком стабильных карбонатов облегчает их взаимодействие с углеродом.

Японские исследователи разработали стойкий к углеотложениям катализатор, представляющий собой систему $\text{Ni}_{0,03}\text{Mg}_{0,97}\text{O}$, полученную соосаждением солей никеля и магния. При этом полученная каталитическая система соответствует по своей активности нанесенному катализатору такого же состава (3%NiO/MgO).

Катализатор общей формулой $5\%\text{Ni}/\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ может быть получен путем осаждения никеля на носитель с общей формулой CaAl_2O_4 . Данный катализатор обладает большей активностью и меньшей склонностью к углеотложениям по сравнению с каталитической системой, полученной смешением солей никеля, кальция и алюминия. Это связано прежде всего с различием в количествах никеля на поверхности катализатора.

Существует возможность снижения коксообразования на поверхности катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и увеличение его активности путем осаждения углерода на поверхности катализатора с последующим удалением его реакцией с диоксидом углерода.

Высокая пористость никелевых катализаторов, использующих в качестве носителей оксид алюминия, кремния или магния, способствует повышению активности катализатора.

Согласно изобретению [18] катализатор для конверсии углеводородов включает оксид никеля, оксид лантана, оксид бора, оксид алюминия, при следующем соотношении компонентов, мас. %: оксид никеля 11-25, оксид лантана 1-12, оксид бора 0,3-0,9 и оксид алюминия - остальное.

Получение катализатора осуществляют путем приготовления шихты, включающей глинозем и борную кислоту, связующее, в качестве которого используют смесь парафина, воска и олеиновой кислоты, формования носителя методом шликерного литья, провяливания на воздухе и прокаливания полученного носителя при температуре 1480-1520°C с последующей пропиткой раствором азотнокислых солей никеля и лантана

или никеля, алюминия и лантана, сушкой и прокаливанием пропитанного алюмооксидного носителя при температуре 510-590°C со скоростью подъема температуры не выше 1°C/мин.

Синтез-газ получают путем конверсии углеводородов на катализаторе указанного состава в форме шара с параллельными цилиндрическими каналами со следующими характеристиками слоя: удельная поверхность 400-650 м²/м³, порозность 0,5-0,7 м³/м³.

Изобретения позволяют повысить активность катализатора, уменьшить его гидравлическое сопротивление, повысить производительность получения синтез-газа.

Результаты применения описываемого катализатора в процессе производства синтез-газа представлены в табл. 2.2.

Катализатор паровой конверсии углеводородов по изобретению [19] является многослойной композицией, включающей последовательно расположенные на металлическом носителе слои: буферный, состоящий из оксида, выбранного из группы TiO₂, SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ или их комбинации, межфазный состава, мас. %: BaO - 1, La₂O₃ - 1,5, Al₂O₃ до 100, каталитически активный состава, мас. %: 1 - BaO, 1,5 - La₂O₃, 5 - Rh, Al₂O₃ до 100.

Способ приготовления катализатора паровой конверсии включает последовательное нанесение на металлический носитель буферного слоя, межфазного слоя и каталитически активного слоя. Нанесение слоев осуществляют путем мелкодисперсного капельного распыления с последующей термообработкой соответствующих растворов и суспензий.

Таблица 2.2 – Данные об испытании катализатора [18]

№ образца	Удельная поверхность, м ² /м ³	Порозность, м ³ /м ³	Средняя механическая прочность при раздавливании, Н/гранулу	Перепад давления, МПа	Температура, °С		Максимальная температура стенки	Содержание СН ₄ на выходе при объеме газа на входе в трубчатую печь 588 м ³ /час, абсолютном давлении 3,1 МПа, соотношение пар: газ 3,5, % об.
					вход	выход		
1	400	0,5	480	0,16	460	778	860	8,2
2	525	0,7	435	0,18	460	771	851	8,6
3	650	0,5	475	0,19	460	762	840	9,2
4	400	0,7	440	0,07	460	779	861	8,1
5	525	0,5	470	0,08	460	773	853	8,7
6	650	0,7	430	0,10	460	764	842	9,1
7 прототип RU №2185239	390	0,48	370	0,22	460	790	880	9,9
8 Прототип RU №2157730	385	0,46	400	0,20	460	795	885	9,9

Способ паровой конверсии углеводородов осуществляют с использованием катализатора паровой конверсии по реакции: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2 + 226 \text{ кДж/моль}$ при мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, равном 2,4-2,6, температуре 600-900°C, давлении 140000-774000 Па и времени контакта парогазовой смеси с катализатором 0,02-0,12 с.

Технический результат заключается в получении катализатора конверсии углеводородов с повышенной активностью, стабильностью и устойчивостью к коксообразованию в условиях эксплуатации при высоких температурах.

На рис. 4. представлены данные об активности описываемого катализатора в процессе конверсии метана.

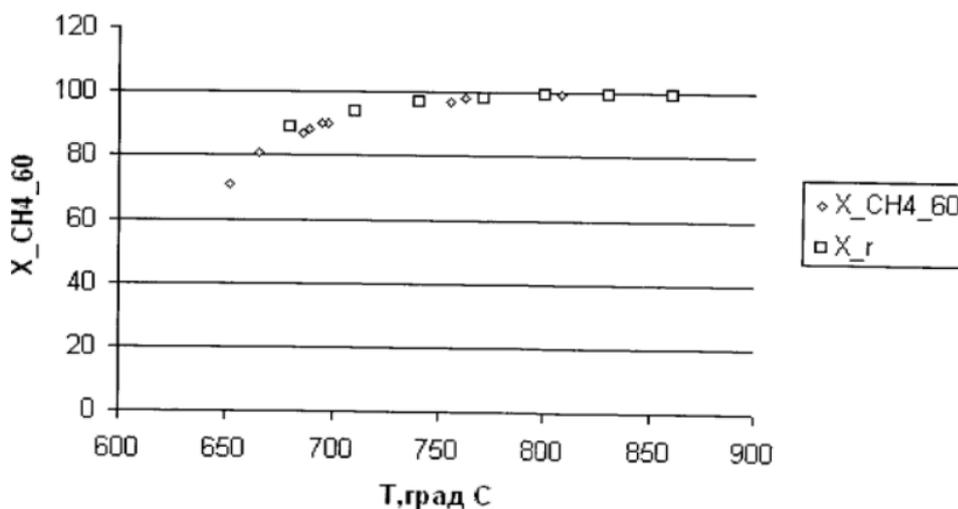


Рисунок 4 – Влияние температуры на каталитический процесс

2.3.2 Оптимизация движения материальных потоков

В данной работе предлагает возврат части углекислого газа, выделенного на стадии очистки конвертированного газа от двуокиси углерода, в процесс, с целью снижения выбросов диоксида углерода в атмосферу, снижения температуры процесса и количества метана в продукте.

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс процесса

Исходные данные к расчету:

1. Состав газа природного газа, поступающего на вторую стадию конверсии, представлен в табл. 3.1;
2. Соотношение пар: газ $0,715 \text{ м}^3/\text{м}^3$.
3. Производительность установки по синтез-газу $\Pi=800$ тыс. т/год;

Таблица 3.1 – Состав частично конвертированного газа

Компонент	Содержание, % об.
CH ₄	9,97
CO ₂	9,97
CO	9,39
H ₂	69,24
N ₂	1,43

Схема материальных потоков процесса парового риформинга природного газа представлен на рис. 3.1.

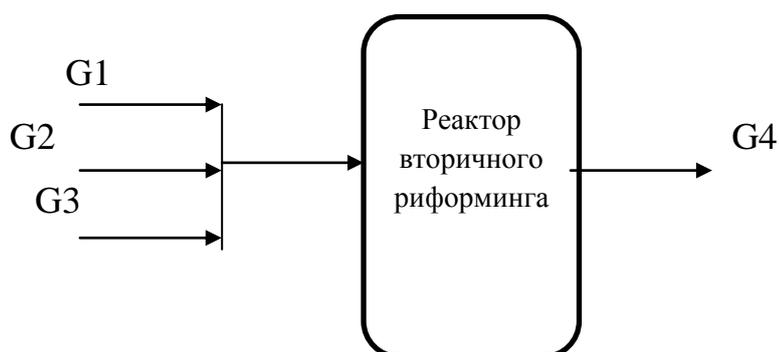


Рисунок 3.1 – Схема материальных потоков:

G1 – частично конвертированный природный газ; G2 – воздух; G3 – углекислый газ; G4 – конвертированный газ

Часовая производительность по синтез-газу рассчитывается по формуле:

$$G_{CO+H_2} = \frac{\Pi}{n \cdot 24}, \quad (1.41)$$

где Π – производительность установки по синтез-газу в частично конвертированном газе, кг/год;

n – число дней в году работы установки, $n=335$.

$$G_{CO+H_2} = \frac{800000000}{335 \cdot 24} = 99502,487 \text{ кг/ч}$$

Для дальнейшего расчета состава газовой смеси переведем объемные доли (мольные доли) в массовые. Для этого примем, что расход газа на входе в реактор равен 100 кмоль/ч. Для перевода мольного расхода в массовый используют формулу:

$$G_i = g_i \cdot M_i, \quad (1.42)$$

где G_i – массовый расход компонента, кг/ч;

g_i – мольный расход компонента, кмоль/ч;

M_i – молярная масса компонента, кг/кмоль.

Для расчета массовой доли компонента в смеси используют формулу:

$$W_i = \frac{G_i}{G_{\text{общ}}} \cdot 100\%, \quad (1.43)$$

где W_i – массовая доля компонента, % масс.;

$G_{\text{общ}}$ – массовый расход всего потока, содержащего искомый компонент, кг/ч.

Результаты расчета массового состава газа, на входе из печи представлен в табл. 3.3.

Таблица 3.3 – Результат расчета массовых долей компонентов частично конвертированного газа

Компонент	об.%	кмоль/ч*	кг/кмоль	кг/ч	% масс.
CH ₄	9,97	9,97	16	159,52	15,34
CO ₂	9,97	9,97	44	438,68	42,20
CO	9,39	9,39	28	262,92	25,29
H ₂	69,24	69,24	2	138,48	13,32
N ₂	1,43	1,43	28	40,04	3,85

Итого:	100	100		1039,64	100
--------	-----	-----	--	---------	-----

* расчет ведется на 100 кмоль реакционной смеси

Общее содержание синтез газа в смеси составляет $25,29+13,32=38,61$ % масс. Тогда массовый расход сухого (без учета водяного пара) газового потока на входе в реактор составляет:

$$99502,487 \text{ кг/ч} — 38,61 \%$$

$$G_{\text{газ}}^1 — 100\%$$

$$G_{\text{газ}}^1 = \frac{99502,487 \cdot 100}{38,61} = 257711,699 \text{ кг/ч}$$

Расход метана потока G3:

$$G_{\text{CH}_4}^1 = \frac{G_{\text{газ}}^3 \cdot W_{\text{CH}_4}}{100\%} \quad (1.44)$$

$$G_{\text{CH}_4}^1 = \frac{257711,699 \cdot 15,34}{100} = 39532,975 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{CH}_4}^1 = \frac{G_{\text{CH}_4}^1}{M_{\text{CH}_4}} \quad (1.45)$$

$$g_{\text{CH}_4}^1 = \frac{39532,975}{16} = 2470,811 \text{ кмоль/ч}$$

Таким образом рассчитываются расходы остальных компонентов:

$$G_{\text{CO}_2}^1 = \frac{257711,699 \cdot 42,20}{100} = 108754,337 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{CO}_2}^1 = \frac{108754,337}{44} = 2471,689 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{CO}}^1 = \frac{257711,699 \cdot 25,29}{100} = 65175,288 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{CO}}^1 = \frac{65175,288}{28} = 2327,689 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{H}_2}^1 = \frac{257711,699 \cdot 13,32}{100} = 34327,198 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{H}_2}^1 = \frac{34327,198}{2} = 17163,599 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{N}_2}^1 = \frac{257711,699 \cdot 3,85}{100} = 9921,901 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{N}_2}^1 = \frac{9921,901}{28} = 354,353 \text{ кмоль/ч}$$

Общий мольный расход смеси:

$$g_{\text{газ}}^1 = g_i^1 \quad (1.46)$$

$$\begin{aligned} g_{\text{газ}}^1 &= 2470,811 + 2471,689 + 2327,689 + 17163,599 + 354,353 \\ &= 24788,141 \text{ кмоль/ч} \end{aligned}$$

Объемный расход частично конвертированного газа:

$$V_{\text{газ}}^1 = g_{\text{газ}}^1 \cdot 22,4 = 24788,141 \cdot 22,4 = 555254,358 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Количество водяного пара, содержащегося в потоке G3:

$$V_{\text{пар}}^1 = 0,715 \cdot V_{\text{газ}}^3 = 0,715 \cdot 555254,358 = 397006,866 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Мольный и массовый расход водяного пара в составе потока G3:

$$g_{\text{пар}}^1 = 397006,866/22,4 = 17723,521 \text{ кмоль/ч}$$

Массовый расход водяного пара в составе потока G3:

$$G_{\text{пар}}^1 = 17723,521 \cdot 18 = 319023,378 \text{ кг/ч}$$

Количество воздуха на стадию конверсии подается таким образом, чтобы соотношение $\text{N}_2:\text{H}_2$ составляло 1:3.

Количество CO_2 подбирается таким образом, чтобы остаточное количество метана в смеси не превышало 0,3%. Количество метана в смеси без участия углекислого газа составляет 0,55.

Материальный баланс проектируемого процесса сведен в табл. 3.4.

Таблица 3.4 – Материальный баланс процесса

	Приход					Расход				
	м ³ /ч	% об.	кмоль/ч	кг/ч	% мас.	м ³ /ч	% об.	кмоль/ч	кг/ч	% мас.
<i>Газ</i>										
CH ₄	55346,166	5,812	2470,811	39532,976	6,85	16603,843	0,30	741,243	11859,89	0,34
CO ₂	55365,833	5,814	2471,689	108754,316	18,86	423398,08	7,65	18901,7	831674,8	23,56
CO	52140,233	5,47	2327,689	65175,292	11,3	684078,53	12,36	30539,22	855098,2	24,22
H ₂	384464,62	40,37	17163,599	34327,198	5,95	3171889,3	57,31	141602,2	283204,4	8,02
N ₂	7937,508	0,83	354,353	9921,884	1,72	1238647,2	22,38	55296,75	1548309	43,86
H ₂ O	397006,87	41,69	17723,521	319023,378	55,32					
Итого:	952261,22	100	42511,662	576735,077	100					
<i>Воздух</i>										
O ₂	327150,68	21	14604,94097	467358,111	0,233009709					
N ₂	1230709,69	79	54942,397	1538387,12	76,69902913					
<i>Углекислый газ</i>										
CO ₂	188837,55	100	8430,247	370930,9	100					
Итого:	3651220,37	100	154570,662	3530146	100	5534616,9	100	247081	3530146	100

3.2 Энергетический баланс

Исходные данные к расчету:

1. Данные материального баланса (табл. 3.4);
2. Температура смеси на входе в печь 520°C;
3. Температура смеси на выходе из нее 800°C;
4. Тепловой эффект основной реакции совместной окислительной и углекислотной конверсии метана составляет в среднем -220 кДж/моль.

Реакция эндотермична.

Основное уравнение энергетического баланса для процесса паровой конверсии:

$$Q_{вх} + Q_{т/н} = Q_p + Q_{вых} + Q_{потерь}, \quad (1.47)$$

где $Q_{вх}$ – физическое тепло компонентов реакционной смеси на входе в печь;

$Q_{т/н}$ – тепло, подводимое в зону реакции теплоносителем - продуктами сгорания топочных газов;

Q_p – теплота эндотермической реакции;

$Q_{вых}$ – физическое тепло компонентов реакционной смеси на выходе из нее;

$Q_{потерь}$ – потери тепла.

Рассчитаем количество теплоты, поглощающейся в результате реакции:

$$Q_p = g_{CH_4}^1 - g_{CH_4}^4 \cdot q, \quad (1.48)$$

где q – тепловой эффект эндотермической реакции, кДж/кмоль.

$$Q_p = 2471,689 - 741,243 \cdot 220000 = -180615332 \text{ кДж/ч}$$

Физическое тепло реагентов и продуктов процесса рассчитывается по формуле:

$$Q_i = g_i \cdot c_i \cdot T, \quad (1.49)$$

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.

Теплоемкости исходных веществ при данной температуре рассчитываются по формулам:

$$C_p = a + bT + c/T^2 \quad (1.50)$$

или

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^2 \quad (1.51)$$

Результаты расчетов теплоемкостей исходных веществ и продуктов процесса приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5 – Расчет теплоемкостей компонентов

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 $T=793K$	C_p при $T=993K$
CH ₄	17,45	60,46	1,117	-7,20	62,51	74,71
CO	28,41	4,10	-0,46		31,59	32,77
CO ₂	44,14	9,04	-8,53		49,95	53,10
N ₂	27,87	4,27			31,26	32,45
H ₂	27,28	3,26	0,502		29,95	30,82
H ₂ O	30	10,71	0,33		38,55	
O ₂	31,46	3,39	-3,77		33,54	

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

Расчет физического тепла компонентов реакционной смеси представлен в табл. 3.6.

Таблица 3.6 – Расчет физического тепла компонентов

	Входящий поток при $T=793K$			Выходящий поток при $T=1073K$		
	g, кмоль/ч	C_p , кДж/моль*К	Q, кДж/ч	g, кмоль/ч	C_p , кДж/моль*К	Q, кДж/ч
CH ₄	2470,811	62,51	80314205,72	741,243	74,71	44302611,62
CO	2471,689	31,59	40601940,87	18901,7	32,77	495526967,2
CO ₂	10901,936	49,95	283166885,7	30539,22	53,1	1297306066
N ₂	55296,75	31,26	898859730,6	55296,75	32,45	1435503630
H ₂	17163,599	29,95	267305890,8	141602,2	30,82	3491343843
H ₂ O	17723,521	38,55	355285702			
O ₂	54942,397	33,54	958239357,6			
Итого			2883773713			6763983117,62

Потери тепла составляют от 3 до 5% . Примем 5%.

Тогда:

$$Q_{\text{потерь}} = 6763983117,62 + 180615332 + Q_{\text{потерь}} \cdot 0,03$$

$$Q_{\text{потерь}} = 193861859,9 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 3.7.

Таблица 3.7– Тепловой баланс процесса

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
Физическое тепло компонентов исходной смеси, $Q_{\text{вх}}$	2883773713	40,40	Физическое тепло продукта конверсии, $Q_{\text{вх}}$	6763983118	94,75
Подвод тепла продуктами сгорания топочных газов, $Q_{\text{т/н}}$	4254686597	59,60	Теплота эндотермической реакции, $Q_{\text{р}}$	180615332	2,53
			Потрети тепла, $Q_{\text{потерь}}$	193861860	2,72
Итого:	7138460310	100		7138460310	100

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассмотрены существующие способы конверсии природного газа. Изучены физико-химические основы процесса углекислотной конверсии природного газа, в т.ч. механизм, кинетика, катализаторы процесса.

2. Рассмотрена существующая технологическая схема вторичного риформинга природного газа ПАО «Тольяттиазот»;

3. Рассмотрены возможности модернизации процесса. Предложен вариант оптимизации технологических потоков действующей установки.

4. В качестве модернизации процесса предложено организовать подвод в зону реакции часть углекислого газа, покидающего стадию селективной очистки в качестве отходов.

5. Ожидаемым результатом такой организации потоков станет снижение концентрации метана в продуктах конверсии, снижение температуры процесса за счет меньшего теплового эффекта целевой реакции, а также снижение выбросов углекислого газа в атмосферу.

6. Произведены технологические расчеты, по результатам которых найдено мольное соотношение природного газа к необходимому углекислому газу, равное 5 : 1.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 2001.
2. А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. Общая химическая технология - М.: Высшая школа, 1985.
3. Р. Михаил, К. Кырлогану. Реакторы в химической промышленности. М: Химия 1968.
4. В.С. Арутюнов. Органическая химия: окислительные превращения метана. 2018
5. Michael C.J. Bradford, M. Albert Vannice. CO₂ Reforming of CH₄ over Supported Pt Catalysts/ Journal of Catalysis, Volume 173, Issue 1, 1 January 1998, P.157-171
6. J.R.Rostrup-Nielsen. Aspects of CO₂-reforming of Methane/ Studies in Surface Science and Catalysis/ Volume 81, 1994, Pages 25-41
7. Ioannides T., Verykios X. E. Catalytic partial oxidation of methane in a novel heat-integrated wall reactor // Catal. Lett. - 1997. - Vol. 47, N 3-4. - 183-188.
8. Toshihiko Osaki, ToshiakiMori Role of Potassium in Carbon-Free CO₂ Reforming of Methane on K-Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts Journal of Catalysis / Volume 204, Issue 1, 15 November 2001, Pages 89-97
9. Yamazaki O., Tomishige K., Fujimoto K. Appl. Catal., 1996,v. A136, № 1, p. 49-56.
10. Yang-Guang Chen, Keiichi Tomishige, Kota Yokoyama. Catalytic Performance and Catalyst Structure of Nickel–Magnesia Catalysts for CO₂ Reforming of Methane / Journal of Catalysis/ Volume 184, Issue 2, 10 June 1999, Pages 479-490.
11. Michael C.J.BradfordM, AlberVannice. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics / Applied Catalysis A: General/ Volume 142, Issue 1, 1 August 1996, Pages 97-122.

12. Nlchio N.N., Casella M.L., Ponzi E.N., Feretti O.A. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 723.748.
13. Erdohelyi A., Fodor K., Solymosi F.. Proc. IV Int. National Gas Conversion Symp. Kruger National Park, South Africa, 1995. Amsterdam: Elsevier, 1997, p. 525-530.
14. ГОСТ Р 51673-2000 Водород газообразный чистый. – М.: Изд-во стандартов, 2001.
15. Постоянный технологический регламент № КЕМИКО – 4Р Книга №1, ОАО «Тольяттиазот», 2002.
16. European Patent EP 2132135 A1. Nouveau four de vaporeformage utilisant des bruleurs poreux// Fabrice Giroudiere, Béatrice Fischer/ IFP Energies Nouvelles IFPEN. 2013
17. А. Карягина. Гибкие решения Хальдор Топсе для производства водорода на НПЗ. ООО «Хальдор Топсе», 2015.
18. РФ № 2412758 Катализатор для конверсии углеводородов, способ его приготовления и способ получения синтез-газа/ Обысов А. В. Дульнев А.В., Соколов С.В. / Министерство промышленности и торговли Российской Федерации, 2011.
19. Патент № 2549619. Катализатор паровой конверсии углеводородов, способ его приготовления и способ паровой конверсии углеводородов с использованием указанного катализатора/ Кузнецов В.В., Гасенко О. А., Витовский О. В. - 2015.
20. Физические свойства наиболее известных химических веществ. Справочное пособие /РХТУ им. Д. И. Менделеева. М., 2003.
21. Сборник задач по химической термодинамике. А.И. Картушинская, Х.А. Лельчук, А.Г. Стромберг. –М: «Высшая школа», 1973
22. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.

23. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
24. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576 с.