

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему: «Модернизация стадии паровой каталитической конверсии метана на ПАО «Тольяттиазот»»

Студент

В.А. Веприков

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., О.С. Авдякова

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

Тольятти 2020

Аннотация

Выпускная квалификационная работа 48 с., 11 рисунков, 4 таблицы, использовано 27 источников.

СИНТЕЗ АММИАКА, ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ, ПРИРОДНЫЙ ГАЗ, СИНТЕЗ-ГАЗ, ТРУБЧАТАЯ ПЕЧЬ РИФОРМИНГА, АУСТЕНИЧНЫЕ СПЛАВЫ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Объектом исследования является установка синтеза аммиак на ПАО «Тольяттиазот».

Цель бакалаврской работы - модернизация стадии паровой каталитической конверсии природного газа.

В литературном обзоре рассмотрены теоретические основы паровой каталитической конверсии природного газа.

Описаны различные конструкции трубчатых печей риформинга, показаны недостатки их работы. Проведен поиск технических решений и предложен вариант модернизации трубчатой печи.

Описана технология парового каталитического риформинга природного, приведены характеристики сырья, катализатора и основные технологические параметры процесса..

Проведены расчеты материального и теплового баланса при работе установки на повышенной производительности, проведён прочностной расчет реакционных труб..

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0.

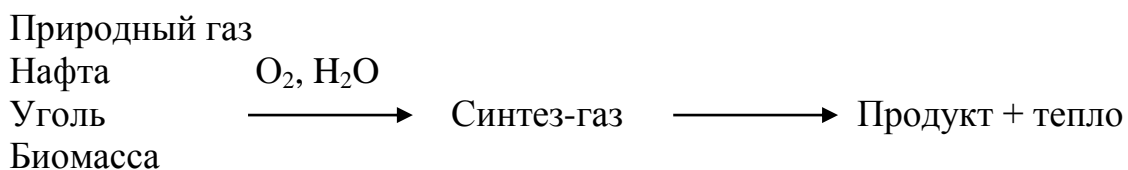
Содержание

Введение.....	4
1. Литературный обзор	6
1.1 Характеристика способов получения синтез-газа	6
1.2 Теоретические основы паровой конверсии метана	7
1.3 Способы и катализаторы паровой конверсии метана	11
1.4 Оборудование для проведения процесса паровой конверсии метана ...	13
1.5 Патентный поиск.....	25
2. Технологическая часть	27
2.1 Описание действующей технологии парового риформинга природного газа ПАО «ТольяттиАзот»	27
2.2 Выбор и описание способа модернизации	29
2.3 Характеристика сырья и катализаторов.....	30
2.4 Основные технологические параметры процесса	32
3. Расчетная часть.....	35
3.1 Материальный баланс модернизированной установки.....	35
3.2 Энергетический баланс.....	42
3.3 Прочностной расчет реакционных труб	46
Заключение	48
Список использованной литературы.....	49

Введение

Получаемый в промышленности синтез-газ представляет собой смесь водорода, окиси углерода и диоксида углерода. Он может также содержать азот в том виде, в каком он применяется для производства аммиака. Синтез-газ является ключевым промежуточным продуктом в химической промышленности. Он может быть использован в ряде высокоселективных синтезов различных химических веществ и топлива, а также в качестве источника чистого водорода и углерода монооксида. Синтез-газ играет все более важную роль в преобразовании энергии.

Синтез-газ может быть получен практически из любого источника углерода, начиная от природного газа и нефтепродуктов и заканчивая углем и биомассой, путем окисления паром и кислородом.



В настоящее время синтез-газ используется в основном для производства аммиака (мировое производство около 140 млн. тонн в год) и метанола (80 млн. тонн в год), за которыми следует использование чистого водорода для гидроочистки на нефтеперерабатывающих заводах.

Каталитический паровой риформинг углеводородов осуществляется в реакционных трубах, загруженных никелевым катализатором.

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.

Основной проблемой повышения технологических параметров установок парового риформинга являются материалы, используемые при проектировании реакционного оборудования, в частности, реакционных труб.

Целью бакалаврской работы является модернизация стадии паровой каталитической конверсии природного газа на установке синтеза аммиака ПАО «ТольяттиАзот».

Задачами представленной работы являются:

- Изучение существующих промышленных способов получения водорода, в т.ч. процесса парового риформинга природного газа. Рассмотрение основных параметров процесса и применяемого технологического оборудования.

- Описание технологической схемы каталитического парового риформинга природного газа установки синтеза аммиака ПАО «ТольяттиАзот». Рассмотрение характеристик сырья и продуктов процесса, а также используемых катализаторов.

- На основании патентного поиска выбор способа модернизации существующей технологической схемы процесса.

- Проведение технологических расчетов.

1 Литературный обзор

1.1 Характеристика способов получения синтез-газа

Существует несколько промышленных способов получения синтез-газа:

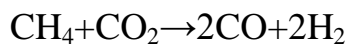
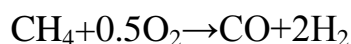
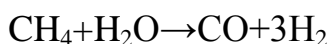
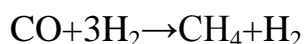
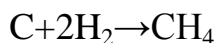
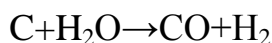
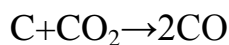
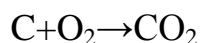
1) Газификация угля

Газификация угля является универсальной технологией конверсии. В реакторах газификации исходное сырье превращается в синтез-газ - смесь H_2 , CO и CO_2 , который позволяет производить различные энергоносители.

Во всем мире существует большой опыт в области газификации угля, так как так называемый городской газ был получен из угля еще в 1792 году, высокотемпературный газогенератор с псевдоожиженным слоем был запатентован в 1921 году Винклером, а добыча синтетического топлива из угля была обычной практикой в Германии во время второй мировой войны.

В 2007 году по всему миру работали около 144 газификационных установок и 427 газификаторов, что эквивалентно тепловой мощности 56 ГВт, из которых на газификацию угля приходилось около 31 ГВт [1].

Для такого метода получения синтез-газа характерны следующие реакции:



Газификация угля проводится с температурой 450-500°C и давлением 300 атм в газогенераторах, где через фиксированный или псевдооживленный слой угле пропускают кислородно-паровую смесь [2].

2) Паровая конверсия природного газа

Паровой риформинг метана - это процесс, используемый для производства водорода в течение нескольких десятилетий. В настоящее время этот процесс используется для промышленного производства водорода, так как он является наиболее экономичной технологией. Ниже рассмотрены основные закономерности синтеза и особенности конструкционного оформления данного процесса.

1.2 Теоретические основы паровой конверсии метана

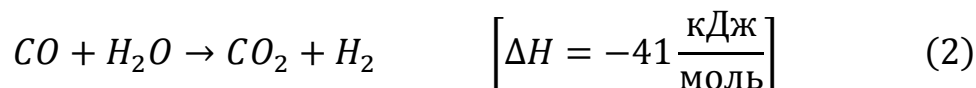
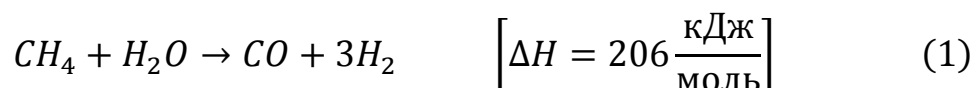
Паровая конверсия метана - это процесс, в котором метан из природного газа нагревается паром, обычно в присутствии катализатора, для получения смеси монооксида углерода и водорода, используемых в органическом синтезе или в качестве топлива. В энергетике паровой риформинг является наиболее широко используемым процессом для получения водорода.

В описываемом процессе метан реагирует с паром под давлением 3-25 бар в присутствии катализатора с образованием водорода, оксида углерода и относительно небольшого количества углекислого газа. Реакция парового риформинга является эндотермической, т.е. е. для протекания реакции необходимо подавать тепло в процесс.

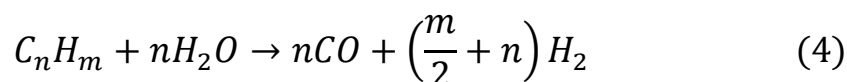
Паровая конверсия метана является наиболее широко используемым процессом для получения водорода. Это в значительной степени связано с его экономической эффективностью при получении водорода высокой степени чистоты. Водород, полученный из природного газа конверсией, может быть использован в промышленных процессах (в частности, производстве аммиака) и топливных элементах [3].

Риформинг обычно осуществляется в многотрубчатых реакторах с неподвижной стационарной фазой, вставляемых в крупные газовые печные установки для обеспечения необходимой энергией. Процесс работает под высоким давлением на поверхности коммерческого катализатора на основе никеля с временем контакта более одной секунды.

Паровой риформинг метана состоит из трех обратимых реакций: сильно эндотермических реакций риформинга (1,3) и реакции 2 умеренно экзотермического водо-газового сдвига:



Основная реакция риформинга для углеводородов может быть записана как:



Данная реакция была названа оксигенолизом, т.к. она соответствует одновременному пиролизу и гидрогенолизу углеводородов [4].

Углекислый газ образуется не только в реакции сдвига 2, но также непосредственно в реакции 3 риформинга с водяным паром. Фактически реакция 3 является результатом сочетания реакций 1 и 2.

Из-за эндотермического поведения процесса риформинга природного газа с водяным паром предпочтительной является высокая температура. Кроме того, т.к. происходит увеличение объема, предпочтение отдается низкому давлению. Напротив, экзотермической реакции 2 благоприятна низкая температура, при этом изменение давления не оказывают на нее никакого влияния. Реакции риформинга 1 и реакции конверсии связанного водяного газа 2 обычно проводят на никелевом катализаторе на носителе при повышенных температурах, обычно выше 500 °С.

Реакции 1 и 3 являются обратимыми и обычно достигают равновесия в присутствии активного катализатора и при высоких температурах. Весь продуктовый газ представляет собой смесь монооксида углерода, диоксида углерода, водорода и непревращенных метана и пара. Температура реактора, рабочее давление, состав подаваемого газа и доля пара, подаваемого в реактор, определяют продукт процесса.

Количество оксида углерода, получаемого в результате паровой конверсии метана, достаточно велико; потому что реакция сдвига водяного газа, показанная в уравнении 2, является термодинамически выгодной при более высоких температурах. Количество оксида углерода в конечном продукте парового риформинга метана определяется термодинамикой и кинетикой реакции.

Механизм процесса риформинга можно описать следующим образом (рисунок 1):

Метан активируется на поверхности никеля. В результате образующиеся активные формы CH_x реагируют с группами $-\text{OH}$, адсорбированными на никеле или на подложке.

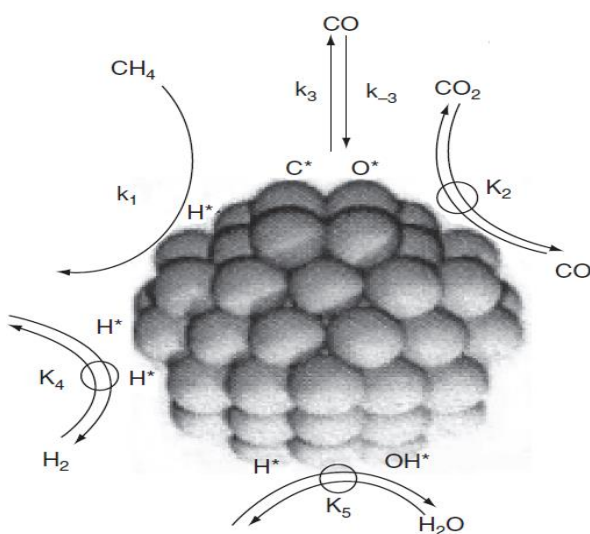


Рисунок 1 - Последовательность реакций риформинга над Ni-катализаторами [5]

Процесс парового риформинга делится на два этапа: этап с высокой температурой и давлением (обычно 800-1000 °С и 30-40 бар), в котором происходит реакция риформинга и сдвига, за которой следует дополнительный двухступенчатый этап сдвига при более низкой температуре (обычно при 200-400°С), чтобы максимизировать конверсию СО.

Это связано с тем, что термодинамика реакции сдвига более благоприятна при более низких температурах. Как правило, соотношение 3 : 1 пара к углероду (S/C) используется для достижения высокой конверсии метана и селективности по монооксиду и диоксиду углерода.

При высоких температурах (около 920°С) углеводороды могут параллельно с реакцией 1 вступать в реакцию термического крекинга, вызывающую образование кокса.

На рисунке 2 представлена зависимость конверсии процесса от температуры, давления и соотношения пар:газ.

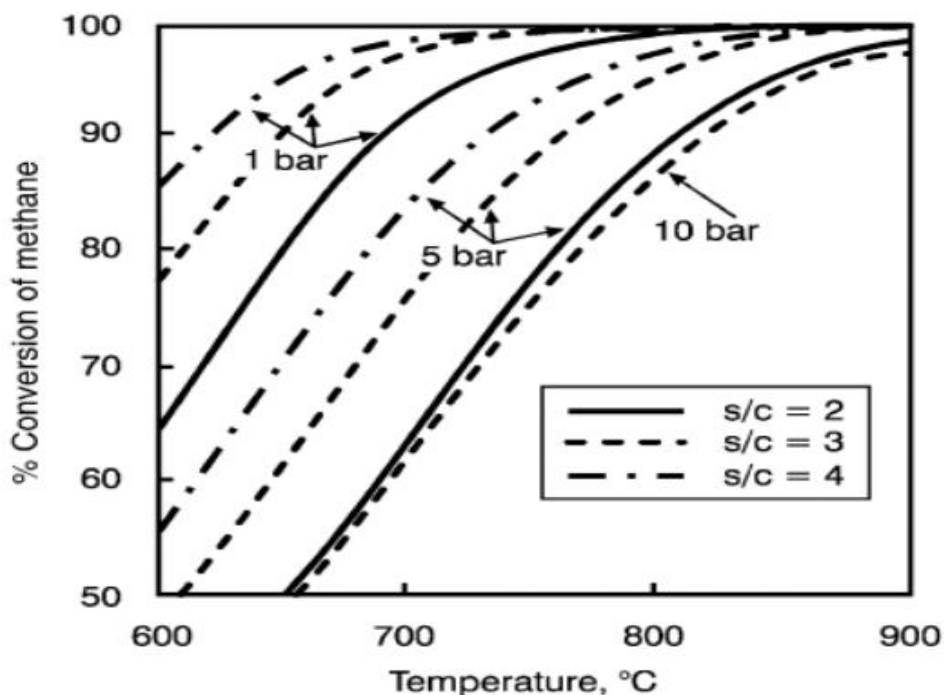


Рисунок 2 – Зависимость степени превращения метана от параметров процесса

Ранее большое внимание уделялось приготовлению катализаторов и оценке процесса и оборудования, при этом мало работали над кинетикой и механизмом реакции. Из-за отсутствия кинетических данных были предложены противоречивые механизмы [6]- [10].

1.3 Способы и катализаторы паровой конверсии метана

Хотя водород можно получить путем риформинга природного газа, нефти, тяжелого мазута или угля, более высокое атомное отношение водород/углерод в метане по сравнению с другими молекулами позволяет предположить, что природный газ, содержащий большое количество метана в своем составе, является лучшим углеводородным сырьем [11].

Природный газ реагирует с паром на никелевом катализаторе при температуре 1200 К и общем давлении 20-30 атмосфер. Учитывая, что природный газ содержит сернистые примеси, во избежание деградации катализатора необходима предварительная очистка. Чистый поток метана затем проходит поступает в реактор, загруженный никелевым катализатором. Образующийся газ отличается высоким содержанием водорода, но содержит часть окиси углерода, которая, в свою очередь, преобразуется во втором или третьем реакторе для получения дополнительного водорода в результате реакции с водяным паром. Получаемый газ в основном состоит из водорода, но содержит также двуокись углерода и небольшое количество неконвертированного метана, а также следы окиси углерода (обычно 1% по объему). Действующие установки производства водорода включают установки компрессии/абсорбции/десорбции, позволяющие получать водород высокой чистоты (99.999% по объему).

Поскольку природный газ содержит небольшую долю других углеводородов, таких как этан, пропан и бутан, которые легко разлагаются для образования углеродных остатков в процессе риформинга метана (метан является основным компонентом), то для преобразования части

углеводородов, присутствующих в природном газе, в смесь CO/H₂ необходима предварительная стадия риформинга (дориформинга). Этот процесс проводится перед установкой риформинга и позволяет работать с разнообразным сырьем, обеспечивая постоянную подачу сырья. Предварительный риформинг оказывает большое влияние на состав газа, подаваемого на установку парового риформинга. Таким образом, при конверсии фракции метана полностью удаляются длинноцепочечные углеводороды. Учитывая, что эти длинноцепочечные углеводороды имеют тенденцию к образованию углерода, данный процесс предварительного риформирования сводит к минимуму образование кокса при риформировании метана. Это приводит к увеличению срока службы используемых каталитических систем.

Пар, используемый в реакции парового риформинга, может быть заменен углекислым газом, кислородом или их смесью. Также возможно использовать метанол для промышленного производства водорода вместо метана. В этом процессе метанол вступает в реакцию с паром над катализатором для получения H₂. Это эндотермическая реакция, поэтому необходимое тепло образуется при сжигании хвостового газа вместе с небольшой фракцией метанола. Поток водорода, как и в случае метанового риформинга, очищается в абсорбционной установке.

В общем, реакции риформинга катализируются металлами 8-10 группы, причем никель является предпочтительным металлом для промышленного применения из-за его доступности и низкой стоимости [12].

Никелевые катализаторы, обладающие достаточно высокой каталитической активностью и дешевой стоимостью, получили широкое распространение и используются в метановом риформинге. Никелевые системы могут использоваться в качестве носителей различные оксиды металлов, такие как Al₂O₃, MgO, CeO₂, или La₂O₃. Как сообщалось, катализаторы на основе Ni в процессе риформинга склонны к спеканию при высокой температуре и под

воздействием осаждения углерода, что может привести к их дезактивации во время реакции.

Катализаторы риформинга должны отвечать строгим требованиям, таким как высокая активность, разумный срок службы, хорошая теплопередача, низкий перепад давления, высокая термическая стабильность и отличная механическая прочность. Кроме того, необходимо снижать затраты на разработку процессов парового риформинга метана.

Разработка новых катализаторов с четко определенными свойствами является фундаментальной для достижения этих целей: на самом деле катализатор должен активировать метан при низкой температуре, он должен приводить доводить его превращение до величин равновесия при коротком времени контакта, и, кроме того, он должен быть устойчив к дезактивационным факторам (в том числе образование углерода).

1.4 Оборудование для проведения процесса паровой конверсии метана

Процесс риформинга с водяным паром является хорошо отработанным каталитическим процессом, который превращает природный газ или легкие углеводороды в смесь, содержащую в своем составе водород, монооксид углерода и диоксид углерода (синтез-газ). Процесс риформинга с водяным паром приобретает все большее значение с ростом спроса на различные типы синтез-газов для химической и нефтехимической промышленности.

В промышленности реакции риформинга обычно проводят в нагретой печи над никелевым катализатором. Пример такого трубчатого риформера показан на рисунке 3. Такие риформеры сегодня обеспечивают производительность до 300 000 м³/ч Н₂. Печь состоит из радиантной секции коробчатого типа, включающей горелки, и конвекционной секции, для рекуперации тепла отходящих газов, покидающих секцию радианта [13, 14].

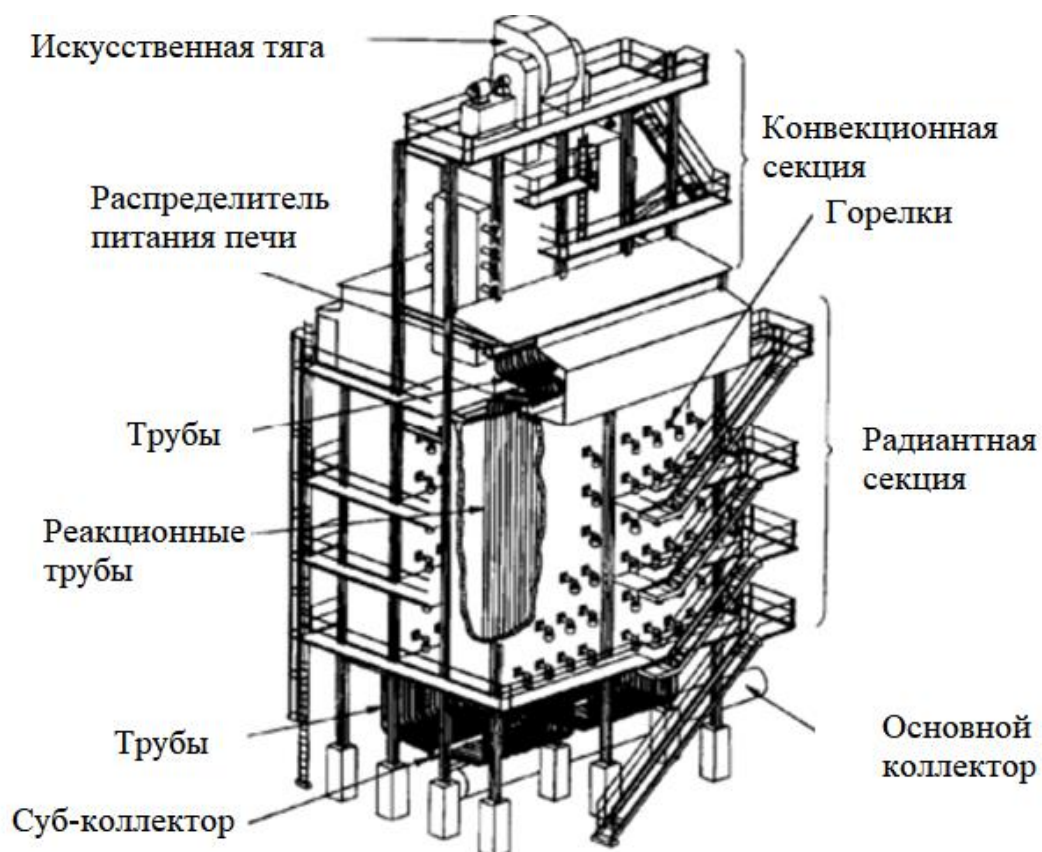


Рисунок 3 – Общий вид печи риформинга

В печи риформинг пароуглеводородных смесей осуществляется в заполненных катализатором трубах. На водородных установках давление жидкости в трубке обычно составляет $25 \div 30 \text{ кг / см}^2$ с температурой на выходе до $860 \text{ }^\circ\text{C}$ (и даже выше) в зависимости от требований процесса. Процесс реакции риформинга является эндотермическим, требующим высокого уровня подводимой теплоты. Разнообразные катализаторы (на основе никеля) доступны для заданной потребности в сырье и продукте.

В последние годы был достигнут прогресс в технологии парового риформинга, что привело к снижению стоимости установок, в том числе из-за лучших материалов для труб риформинга, лучшего контроля предельных значений содержания углерода, лучших катализаторов и концепций процессов с высокой гибкостью исходного сырья. Это было дополнено

лучшим пониманием механизма реакции, механизмов образования углерода и отравления серой, а также причин выхода из строя трубок.

Каталитический паровой риформинг углеводородов в трубчатых риформерах является наиболее распространенным процессом производства синтез-газа. Реакции риформинга являются высокоэндотермическими, и тепло, выделяемое при сгорании топливного газа в топочном шкафу, передается в каталитические трубки, главным образом посредством излучения. Трубчатые паровые риформеры подразделяются на четыре категории в зависимости от расположения горелок (рисунок 4).

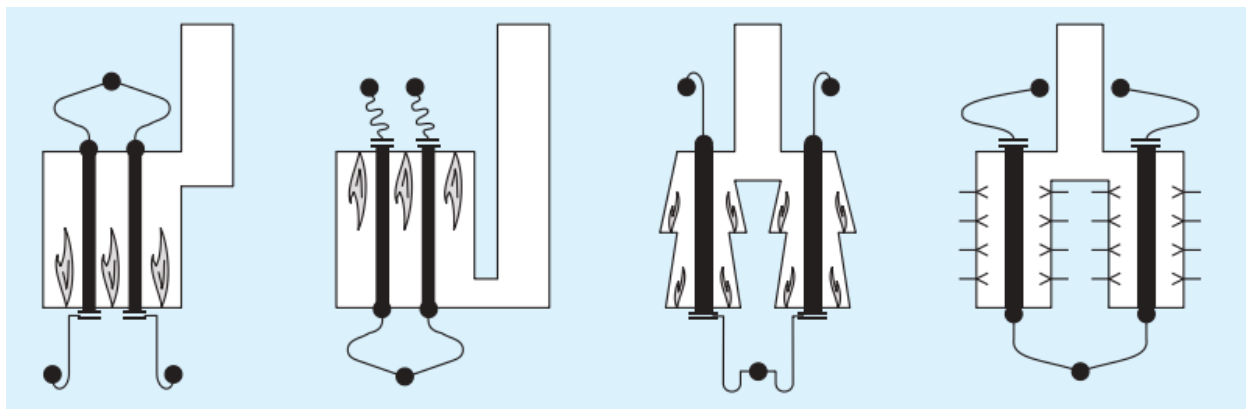


Рисунок 4 – Конструкции печей риформинга

В компоновке печи, представленной на рисунке 1 конвекционная секция для регенерации отработанного тепла расположена сверху печи. Конвекционная секция также может быть размещена на стороне печи. В излучающей секции никелевый катализатор загружается в ряд труб из высоколегированных сплавов, расположенных в ряд вдоль печи. Наружный диаметр трубок обычно составляет от 100 до 150 мм, а длина - от 10 до 13 м. Типичные температуры на входе в слой катализатора составляют 450-650 °С, а продуктовый газ покидает риформер при 800-950°С в зависимости от применения. Трубчатые риформеры имеют различные конструкции труб и

горелок. К ним относятся печи с боковым обогревом, печи с верхним обогревом и печи с террасной стенкой.

Поскольку процесс риформинга характеризуется большими тепловыми нагрузками, заполненные катализатором трубки размещаются вертикально в радиантной секции печи. Пароуглеводородную смесь обычно предварительно нагревают за пределами радиантной секции до 500 °С, чтобы минимизировать тепловую нагрузку радиантного излучения и, следовательно, снизить потребность в топочном топливе. Чрезмерный предварительный нагрев повлияет на образование кокса в сырье, что приведет к образованию отложений углерода на катализаторе, следствием чего станет его деградация и / или закупоривание пор, а также к потенциальной поломке трубки в секции предварительного нагрева. Правильно расположенное оборудование для сжигания (горелки) обеспечивает подвод тепла при прохождении смеси через трубки катализатора и ее преобразование в требуемые продукты на выходе.

Трубчатая конструкция состоит из множества однопроходных параллельных ходов, в которые поступает обычно предварительно нагретая входная смесь. Смесь поступает в верхнюю часть каждой каталитической трубки и выходит в нижней части. Как только риформированный газ выходит из каталитических трубок, он собирается в системе коллектора и охлаждается во внешнем теплообменнике для отработанного газа.

Безопасная и надежная работа печи риформинга зависит от расположения каталитических трубок и горелок, которые подают тепло к каталитическим трубкам.

Теоретически, полный контроль за подводом тепла по длине вертикальной трубки катализатора будет максимизировать реакционную способность катализатора, минимизировать температуру трубки и минимизировать повреждение трубки или катализатора во время сбоев в работе, таких как прерывание технологического пара или сильные нагрузки. Такая конструкция требует большого количества горелок и сложна в

эксплуатации. Доступно несколько проверенных конфигураций, каждая из которых по-своему обеспечивает практический подход к выполнению требований этого процесса.

Одна из таких конструкций предусматривает боковой нагрев. Первая печь, использующая такой тип нагрева, была запатентована в начале 1960-х годов, и постоянно совершенствуется для обеспечения требуемых технологических параметров, а также безопасности и экономичности процесса.

Эта конструкция (рисунок 5) предполагает расположение одного ряда трубок в середине радиантной секции и размещает горелки с обеих сторон, чтобы обеспечить равномерное распределение тепла по окружности каталитической трубки. Пламя горелки направлено вертикально вверх вдоль огнеупорных стенок радиантной секции, по существу, параллельно каталитическим трубкам, чтобы обеспечить стабильность пламени и избежать попадания пламени. Горелки обеспечивают пламя плоской формы и удобно расположены по длине топки, обеспечивая равномерный подвод тепла к трубам катализатора; по существу, огнеупорная стенка становится однородной плоскостью, излучающей тепло (рисунок 6).

Регулирование пламени горелок может осуществляться в определенных областях, где могут возникать незначительные точки перегрева, так как горелки «обслуживают» один ряд труб.

Для каталитических трубок длиной от 11 до 14 метров, контроль вертикального распределения тепла по длине труб обычно достигается с помощью двух уровней горелок. Это позволяет контролировать подвод тепла, поскольку условия процесса, активность катализатора или другие факторы изменяются во время работы.

Другим наиболее распространенным вариантом расположения горелок в радиантной секции печи является верхнее. Такая конструкция (рисунок 7) размещает от одного до целых десяти или более рядов каталитических

трубок в одном корпусе излучающей топки с рядами горелок, расположенными на крыше топки между трубными рядами.

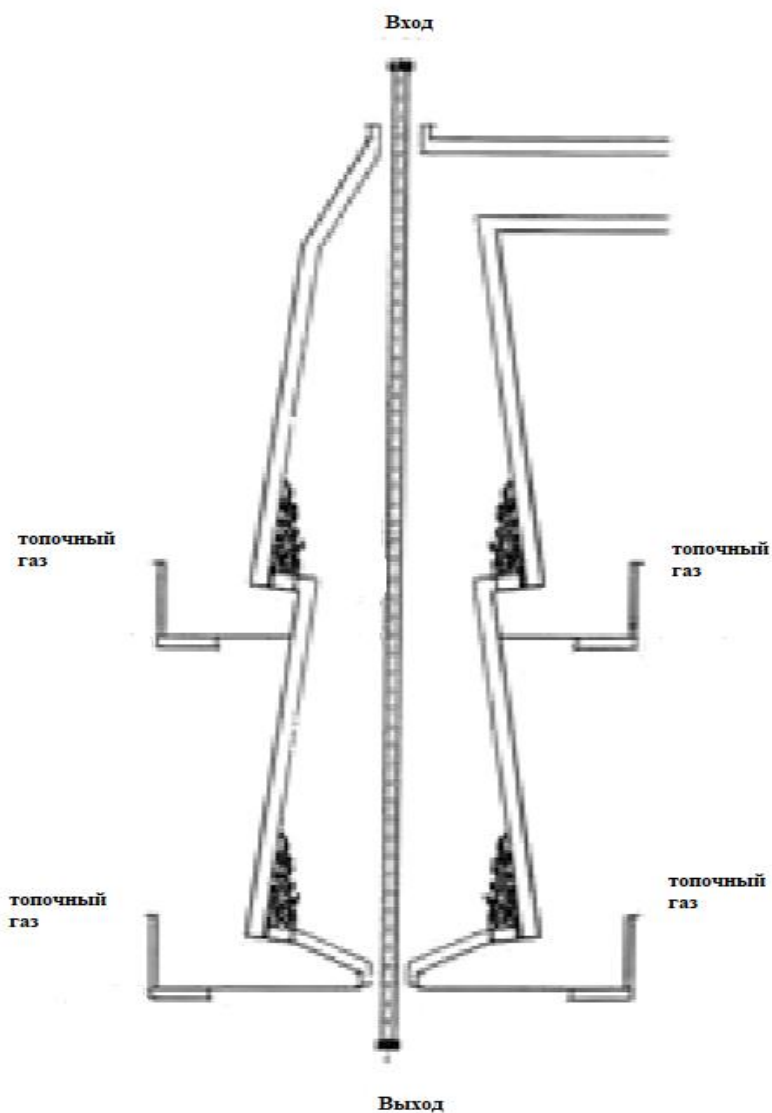


Рисунок 5 – Боковой обогрев каталитических трубок в печи риформинга



Рисунок 6 – Пламя и излучающая стенка в печи с боковым обогревом

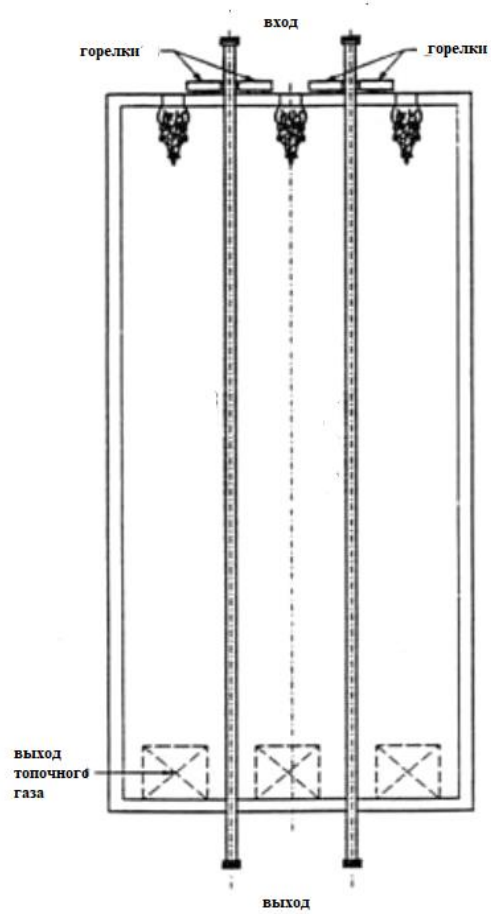


Рисунок 7 – Конструкция радиантной секции печи с нисходящим пламенем

Пламя направлено вниз, параллельно направлению потока углеводородно-паровой смеси по трубкам с катализатором. Пламя горелки и излучение горячего газа обеспечивают подвод тепла к трубам. Сжигание газа с низкой теплотворной способностью приводит к образованию длинных, ленивых и неконтролируемых структур пламени, которые будут создавать нисходящие, а также боковые поворотные языки пламени с ударом по каталитическим трубам, поскольку нет горячей огнеупорной футеровки, удерживающей пламя вдали от каталитических труб.

Такое расположение вызывает несколько более высокие тепловые потоки в верхней части трубки, где протекает самый холодный поток. Концентрация теплового потока на входе в каталитическую трубку может привести к локальному перегреву и трубок, и катализатора, особенно при работе с частичными нагрузками.

Каждый ряд горелок обеспечивает подвод тепла, воздействующий на два ряда трубок катализатора. Два боковых ряда подвержены - помимо излучения дымовых газов - также излучению горячей неэкранированной стенки, обращенной к трубам. Этот факт приводит к перегреву одной стороны боковой каталитической трубки с последующим неравномерным распределением тепла.

Дымовые газы собираются в нижней части топки в огнеупорных «туннелях», которые имеют соответствующие размеры, и расположены так, чтобы поддерживать равномерную структуру потока в топке. Дымовые газы выходят из «туннелей» и направляются в секцию рекуперации тепла для обогрева технологических змеевиков, обслуживания генерации пара и теплообменника предварительного нагрева воздуха.

При размещении горелок только на одном уровне, нет возможности управления подводом тепла вдоль каталитических трубок, и механизм теплопередачи больше зависит от расстояния между горелками.

Устройство с нисходящим пламенем труднее эксплуатировать, поскольку неравномерное распределение теплового потока, вызванное

неправильным распределением тепла, выделяемого на различных линиях горелок, может сильно повлиять на срок службы трубы. Кроме того, при пуске и прогреве парового риформера все тепло, выделяемое горелками, будет оставаться наверху, определяя очень горячую зону в верхней части топки. Это может привести к неконтролируемому воспламенению и порче каталитических труб.

Выход реформированного газа из нижней части каждой каталитической трубки направляется в систему выпускного коллектора, а оттуда в систему теплообменников технологического газа (как правило, котел-утилизатор, вырабатывающий пар).

Система выпускных коллекторов полностью содержится в изолированном корпусе, чтобы минимизировать тепловые потери и обеспечить расширение (рисунок 8). Выходной коллектор в большинстве случаев непосредственно соединен с входным каналом котла-утилизатора технологического газа.

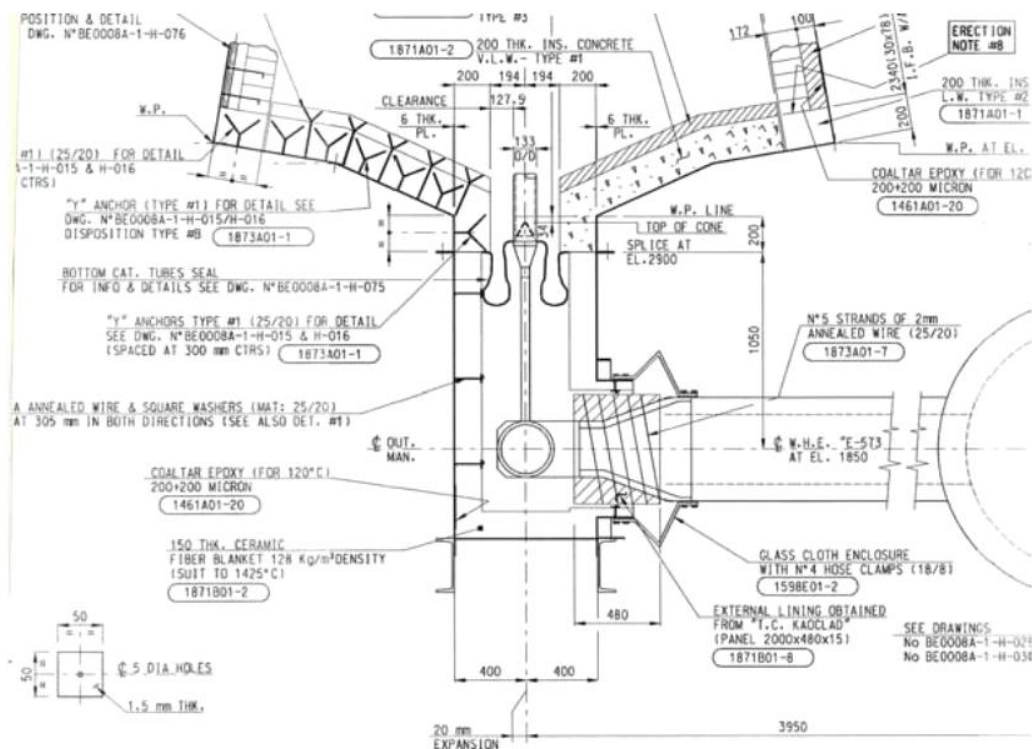


Рисунок 8 – Выпускной коллектор

Реакционные трубы для печи изготавливают из жаростойкого и жаропрочного высокоуглеродистого никелевого сплава методом центробежного литья. В настоящее время для изготовления труб чаще всего применяются сплавы с содержанием 25% хрома, 25–35% никеля, 0,4–0,6% углерода и микролегирующих компонентов (титан, ниобий и др.).

Трубные материалы, доступные сегодня, позволяют конструировать трубчатые риформинг-установки для температур стенки трубы до 1050 °С, в частности, при использовании печи для риформинга с боковой стенкой, чтобы обеспечить лучший контроль максимальной температуры стенки трубы и оптимальное использование высоколегированного материала. Конструкция труб риформера обычно выполняется для среднего срока службы до разрушения при ползучести 100 000 ч. Основными параметрами при проектировании являются расчетное давление, расчетная температура и предел прочности при ползучести используемого материала. Однако определение этих параметров не является однозначным, и каждый лицензиар по технологии риформинга применяет свои собственные процедуры для определения параметров и введения необходимых проектных полей.

Расчет достигаемой температуры требует больших усилий, так как требует детального понимания теплопередачи. Это включает в себя несколько этапов, т.е. передачу тепла излучением от внутренних элементов печи, включая стенки печи и соседние трубы, и от газа путем конвекции от газа к стенке трубы, посредством проводимости через стенку трубы и посредством конвекции внутренняя стенка трубки для катализатора и реагирующего газа. Во-вторых, необходимо понимание кинетики реакции, старения катализатора, тепломассопереноса (радиального и осевого) в слое катализатора и т. д. Взаимодействие между катализатором, реагирующим газом и трубкой риформинга также имеет важное значение для прогнозирования пределов образования углерода. Это понимание было получено благодаря обширным исследованиям и разработкам с

использованием настольного оборудования, полноразмерных монотрубных пилотных установок и анализа данных промышленных установок.

Отказы труб - очень редкое явление в хорошо спроектированных и хорошо управляемых реформаторах. По-видимому, они вызваны не столько постоянной работой в расчетных условиях, сколько переходными процессами, включая запуск и останов, или ошибками в работе, приводящими к отравлению катализатора, отложению углерода или перегрузке.

На рисунке 9 представлены профили температур потока в трубе и металла трубки вдоль трубки катализатора в зависимости от выбранного типа расположения горелок.

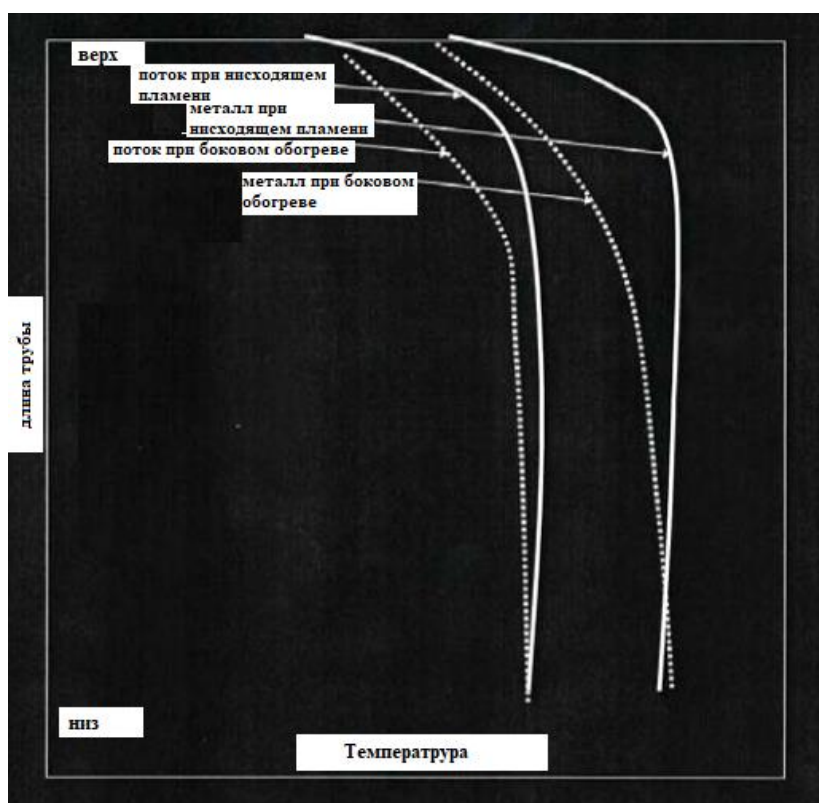


Рисунок 9 – Профили температур потока и материала трубы

Эксплуатационные нарушения, такие как прерывание технологического пара или непредвиденные примеси в углеводородном

сырье, имеют тенденцию приводить к более высокой температуре катализатора с возможностью повреждения трубок в зоне входа с более высоким потоком отводимого вниз агрегата.

Однако одним из факторов, влияющих на фактическую излучательную способность стенки трубки, является состояние трубы реформатора. Новые чистые трубы риформера имеют шероховатый оксидный слой, который дает им высокую излучательную способность. По мере старения трубы риформера теряют шероховатый оксидный слой и становятся более гладкими на поверхности, что приводит к снижению излучательной способности.

Близость труб риформинга к прямому воздействию пламени также снижает излучательную способность стенки трубы из-за более быстрого процесса старения.

Если на поверхность трубки осаждается инородный материал, коэффициент излучения может быть дополнительно снижен.

В зависимости от конструкции, печь может содержать один ряд труб или несколько рядов. Трубки катализатора в риформерах с верхним и нижним подогревом расположены в несколько параллельных рядов с горелками, расположенными между рядами труб в верхней или нижней части камеры печи. Трубки в риформерах с боковым и террасным обогревом расположены в один ряд между двумя противоположными стенками печи. Точное измерение температуры затруднено в любой конфигурации риформера, но особенно когда трубы расположены в несколько параллельных рядов.

Трубки катализатора непрерывно разрушаются из-за суровых условий в печи с момента их ввода в эксплуатацию. Верхний предел температуры стенки трубы в основном определяется расчетной температурой трубы. Если температура слишком высокая, существует высокий риск преждевременного повреждения ползучести и образования кокса, что приводит к выходу из строя трубки и ограничению технологического потока. Непрерывная работа при температуре всего на 20 градусов выше, чем расчетная температура

сократит срок службы трубки вдвое. С другой стороны, температура инструментов приводит к снижению объема производства и снижению прибыли. Рабочие переменные, которые определяют оптимальную температуру оболочки трубки, включают расход топлива, соотношение пара и углерода и скорость подачи газа. В целом, для того, чтобы оптимизировать срок службы труб и производительность установки, рабочие температуры должны поддерживаться на минимальном уровне расчетной температуры.

Основной проблемой повышения технологических параметров установок парового риформинга являются материалы, используемые при проектировании реакционного оборудования, в частности, каталитических трубок.

Дальнейшей задачей работы можно считать изучение материалов, применяемых в конструировании каталитических труб печей риформинга.

1.5 Патентный поиск

В настоящее время ведутся научные исследования в области модернизации конструкции реакционных печей риформинга метана, в т.ч. использование новейших жаропрочных сталей для изготовления реакционных труб [15]- [19].

На сегодняшний день самыми распространёнными материалами для производства реакционных труб печей паровой конверсии метана являются стали марок: X25H20, X26H33 и т.д. Такого рода стали характеризуются повышенным углеродосодержанием и легированием различными элементами (такими как кремний, молибден, кобальт и др.).

Зачастую исследователи используют в качестве основы реакционной трубы сталь X25H35C2, которую в дальнейшем подвергают дополнительному легированию.

В патенте [19] рассматривается аустенитный сплав с высоким содержанием углерода на основе данной марки стали. Прочность материала может быть повышена, согласно изобретению, за счет введения в состав сплава 1% мас. ниобия. При этом показатели ползучести материала также улучшаются.

Также для увеличения срока службы трубы по показателю прочности предлагается ввести в сплав добавки титана и циркония. При этом сопротивление к окислению материала повышается, и снижается коксообразование на поверхности реакционных труб в условиях синтеза. Значительно улучшаются коррозионные свойства трубы.

Аустенитные сплавы характеризуются улучшенными физико-механическими показателями при высоких температурах (хорошо сохраняют структуру при нагревании). Опытные испытания показали, что они обеспечивают безопасную работу при давлении 6 Мпа и температуре 110 °С [19].

Трубы из аустенитных сплавов имеют толщину стенок 9-14 мм, что позволяет уменьшить толщину стенки трубы и улучшить процесс теплопередачи. С другой стороны, это делает возможным ведение процесса в более мягком температурном режиме, способствуя тем самым лучшему использованию углеводородного сырья и продлению прогнозируемого срока эксплуатации реакционных труб с 12,5 до 15 лет.

Выводы

Наиболее распространенным способом получения синтез-газа в производстве аммиака является каталитический паровой риформинг метана в трубчатых печах. Одним из направлений повышения эффективности работы установок является поиск материалов для изготовления каталитических труб. Перспективными материалами являются жаропрочные аустенитные сплавы.

2 Технологическая часть

2.1 Описание действующей технологии парового риформинга природного газа ПАО «ТольяттиАзот»

Природный газ с содержанием общей серы не более 60 ppm подается на смешение с водяным паром. При этом температура природного газа составляет около 350-370°C (давление не более 4МПа), а температура водяного пара 360-380°C (давление от 3,5 до 4 МПа). Для обеспечения заданных показателей процесса соотношение пар:газ поддерживается равным (3,4-4,3):1.

Технологическая схема процесса представлена на рисунке 10.

После смешения парогазовая смесь нагревается до температуры начала реакции (не более 520°C) в двух параллельно работающих перегревателях. Перегреватели Д-102А,В располагаются в конвекционной части печи риформинга Д-101. Нагрев осуществляется за счет тепла дымовых газов.

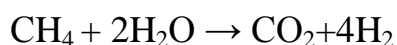
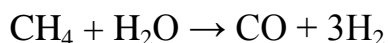
Сам процесс паровой конверсии природного газа осуществляется непосредственно в реакционных трубах, заполненных катализатором, расположенных в радиантной части печи 114. Трубы расположены вертикально. В качестве катализатора на ПАО «ТольяттиАзот» применяется никелевый состав.

Процесс риформинга осуществляется при температуре 780°C. При этом сырье процесса подается в процесс с объемной скоростью 1750 ч⁻¹.

Данные условия обеспечивают полную конверсию гомологов метана согласно следующему уравнению:



Основной реакцией процесса является реакция взаимодействия метана с водяным паром:



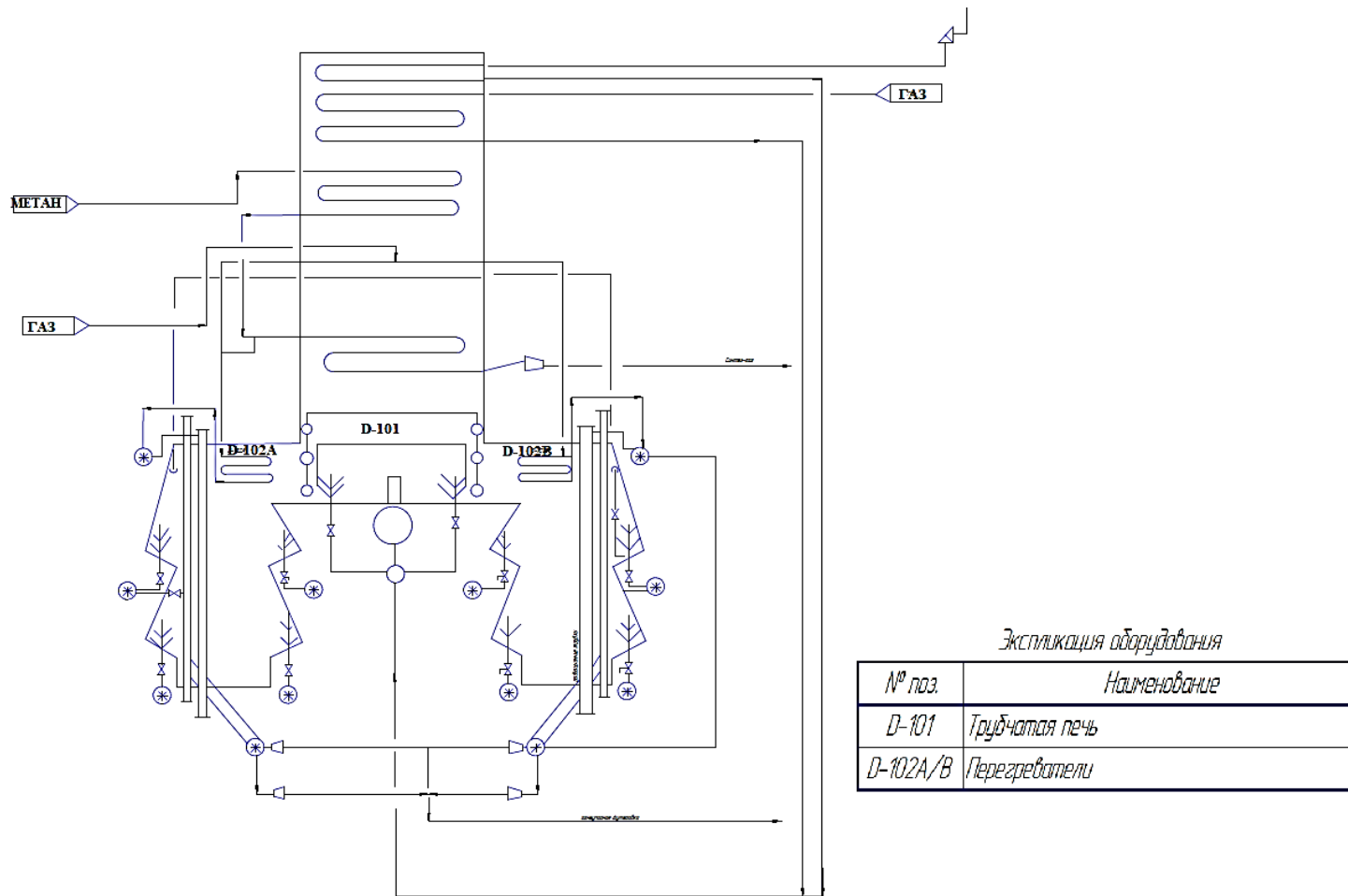
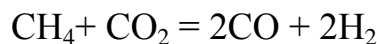
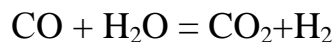
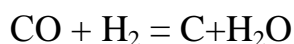
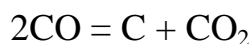
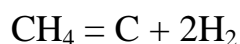


Рисунок 10 – Технологическая схема стадии риформинга

При этом образующиеся продукты также вступают в реакции:



В случае снижения соотношения пар:газ ниже значения 2 в системе протекают реакции образования углерода. Уравнения, описывающие данные реакции, представлены ниже:



Образующийся углерод способен откладываться и забивать поры катализатора, что отрицательно сказывается на показателях процесса конверсии. При этом катализатор разрушается механически и увеличивает потери напора внутри реакционных труб.

Состав конвертированного газа после печи в % мол. (без учета влаги):

N_2 - не более 3,0

CO_2 - 9,0 - 13,0

CO - 5,0 - 10,0

H_2 - 40,0 - 70,0

CH_4 - 9,0 - 15,0

Необходимый температурный режим процесса поддерживается за счет подвода тепла отходящими дымовыми газами. Топливный газ подается на сжигание в потолочные горелки, расположенные между реакционными трубами [20].

2.2 Выбор и описание способа модернизации

В качестве способа модернизации печи первичного риформинга природного газа предлагается замена реакционных труб действующей печи на трубы из аустенитного сплава, описанного в работе [19] - [21].

Материал труб представляет собой улучшенный состав стали ХНЗЗБС. Повышение прочностных и термостойких характеристик достигается путем легирования сплава. Состав сплава содержит в себе следующие компоненты: хром, никель, ниобий, церий, кремний, марганец, ванадий, титан, алюминий, вольфрам и железо. При этом выполняются следующие условия:

$$1) \%Ni + 32 \%C + 0,6 \%Mn + \%Cu = 40,08 - 46,870\%;$$

$$2) \%Cr + 3 \%Ti + \%V + \%Mo + 1,6 \%Si + 0,6 \%Nb = 21,322 - 26,39\%.$$

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.

Центробежнолитые трубы из жаропрочных сталей и сплавов находят широкое применение во многих отраслях техники. Применение таких труб при первичном риформинге природного газа делает возможным оптимизировать рабочие параметры процесса высокотемпературной конверсии природного газа. Известно, что увеличение температуры и давления не только повышает производительность установок, но и снижает себестоимость продукта, позволяет получить водород более высокой степени чистоты [21].

Повышенные прочностные характеристики аустеничного сплава позволяют уменьшить толщину стенки трубы, в связи с чем, при том же наружном диаметре реакционной трубы возрастет максимальный диапазон тепла для трубы. Это, в свою очередь, позволит увеличить производительность печи.

2.3 Характеристика сырья и катализаторов

Сырьем процесса парового риформинга является природный газ, прошедший предварительную сероочистку. Состав такого природного газа представлен ниже:

CH₄ - 95,85 % мол.
C₂H₆ - 0,56 % мол.
C₃H₈ - 0,27 % мол.
n-C₄H₁₀ - 0,04 % мол.
i-C₅H₁₂ - 0,04 % мол.
CO₂ - 0,01 % мол.
Ar - 0,07 % мол.
H₂ - 1,72 % мол.
N₂ - 1,44 % мол.

Содержание сероводорода в пересчете на серу не должно превышать значения 20 ppm. При этом сера, входящая в состав органических компонентов, не превышает 60 ppm.

Состав конвертированного газа после первичного риформинга в % объемных (в пересчете на сухой газ):

N₂ - не более 3,0
CO₂ - 9,0 - 13,0
CO - 5,0 - 10,0
H₂ - 40,0 - 70,0
CH₄ - 9,0 - 15,0

В качестве катализатора паровой конверсии природного газа производства аммиака на ПАО «ТольяттиАзот» применяются каталитические системы НИАП 03-01 [20]. Катализатор представляет собой промотированный оксид никеля, нанесенный на термостойкие пористые корундовые цилиндрические гранулы с двояковыпуклыми торцами и семью каналами.

Внешний вид гранул катализатора представлен на рисунке 3.

Особая форма гранул катализатора позволяет снизить перепад давления по трубчатой печи, избежать перегрева в реакционных трубах, повысить нагрузку по природному газу [22].



Рисунок 3 – Гранулы НИАП 03-01

Особая форма гранул катализатора позволяет снизить перепад давления по трубчатой печи, избежать перегрева в реакционных трубах, повысить нагрузку по природному газу [22].

Характеристика катализатора НИАП 03-01 представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Катализатор НИАП 03-01

Показатель	Значение
Внешний вид	Гранулы в форме цилиндров с двояковыпуклыми торцами и семью отверстиями
Размеры гранул: - наружный диаметр - диаметр отверстий - высота гранулы	16,5 мм 3,1 мм 14,0 мм
Плотность насыпная	1 кг/дм ³
Прочность на раздавливание	не менее 400 Н
Содержание никеля	не менее 11% мас.
Число теплосмен нагрев-1000°С-охлаждение	20

2.4 Основные технологические параметры процесса

Нормы технологического режима процесса представлены в таблице 2.

Для расчета выбран следующий температурный режим: температура сырья на входе в печь – 510 °С; температура процесса - 790 °С.

Таблица 2 – Нормы технологического режима парового риформинга

№ п/п	Наименование стадии и потоков реагентов	Наименование технологических показателей			
		Скорость подачи реагентов	Температура, (°С)	Давление, МПа(кгс/см ²)	Прочие показатели
1	Пар в трубчатую печь на технологический процесс	не более 130 т/ч			1. Соотношение пар : природный газ – 3,6 ÷ 4,0 м ³ /м ³ или 3,1 ÷ 3,4 м ³ /м ³ (с учетом добавки азотоводородной смеси). 2. Давление пара должно быть выше давления газовой смеси не менее чем на 1 кгс/см ² .
2	Парогазовая смесь на входе в реакционные трубы печи (после БТА)		не более 520	не более 3,7 (37 кгс/см ²)	
3	Конвертированная парогазовая смесь на выходе из трубчатой печи - после реакционных труб - после подъемных труб		760 ÷ 830 не более 860		содержание метана 9 ÷ 11 %
4	Природный газ на сжигание в горелки подогревателя сероочистки, трубчатой печи, БТА, вспомогательной печи (Q _p = 8100 ккал/ч)	не более 30000 м ³ /ч			

Выводы

Объектом усовершенствования выбрана действующая технологическая схема парового риформинга природного газа ПАО «ТольяттиАзот». В качестве способа модернизации печи первичного риформинга природного газа предлагается замена реакционных труб действующей печи на трубы из аустенитного сплава.

Материал труб представляет собой улучшенный состав стали ХНЗЗБС. Повышение прочностных и термостойких характеристик достигается путем легирования сплава добавлением следующих компонентов хром, никель, ниобий, церий, кремний, марганец, ванадий, титан, алюминий, вольфрам и железо.

Повышенные прочностные характеристики аустенитного сплава позволят оптимизировать температурный режим, а также уменьшить толщину стенки труб, что приведет при том же наружном диаметре реакционных труб к увеличению производительности печи.

3 Расчетная часть

Рассчитаем на сколько повысится производительность печи при использовании новых реакционных труб:

$$\frac{V_{\text{тр } 2}}{V_{\text{тр } 1}} = \frac{d_{\text{тр } 2}^2}{d_{\text{тр } 1}^2},$$

где $\frac{V_{\text{тр } 2}}{V_{\text{тр } 1}}$ отношение внутреннего объема улучшенной трубы к внутреннему объему действующей конструкции;

$\frac{d_{\text{тр } 2}^2}{d_{\text{тр } 1}^2}$ отношение квадратов внутренних диаметров труб.

$$\frac{V_{\text{тр } 2}}{V_{\text{тр } 1}} = \frac{92^2}{89^2} = 1,04$$

Таким образом производительность аппарата возрастет на 4%.

3.1 Материальный баланс модернизированной установки

Исходные данные к расчету:

Данные, необходимые для расчетов взяты из регламента производства синтетического аммиака ПАО «ТольяттиАзот» [20]:

1) Мольный состав (% мол.) природного газа после сероочистки:

$\text{CH}_4 - 94,56\% \text{ мол.}$

$\text{C}_2\text{H}_6 - 3,0 \text{ \% мол.}$

$\text{C}_3\text{H}_8 - 0,6 \text{ \% мол.}$

$n\text{-C}_4\text{H}_{10} - 0,24 \text{ \% мол.}$

$i\text{-C}_5\text{H}_{12} - 0,1 \text{ \% мол.}$

$\text{CO}_2 - 0,6 \text{ \% мол.}$

$\text{H}_2 - 0,9 \text{ \% мол.}$

2) Количественное соотношение пар : газ на входе в печь риформинга составляет 3,5 : 1.

3) Состав (% мол.) конвертированного газа после печи первичного риформинга:

CO₂ 9,97 % мол.

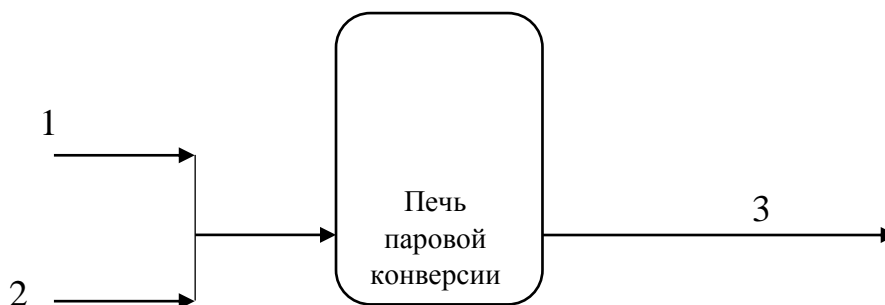
CO 9,39 % мол.

H₂ 69,24 % мол.

CH₄ 11,4 % мол.

4) В процессе конверсии содержание пара в потоке снижается на 28%.

Схема материальных потоков процесса каталитической паровой конверсии метана представлен на рисунке 11.



1 (G1) – природный газ, прошедший предварительную сероочистку; 2 (G2) – водяной пар; 3 (G3) – конвертированный газ

Рисунок 11 – Схема материальных потоков

Основное уравнение материального баланса:

$$M_{\text{прих}} = M_{\text{расх}}$$

где $M_{\text{прих}}$ и $M_{\text{расх}}$ - массовые расходы входящих и исходящих потоков.

Для рассматриваемого процесса данное уравнение имеет вид:

$$M_{\text{газ исх}} + M_{\text{пар}} = M_{\text{газ конв}} + M_{\text{влага}}$$

где $M_{\text{газ исх}}$ и $M_{\text{газ конв}}$ – массовый расход природного газа на входе и выходе из печи;

$M_{\text{пар}}$ и $M_{\text{влага}}$ - массовые расходы исходного пара и влаги в составе конвертированного газа соответственно.

Рассчитаем массовые доли компонентов исходного природного газа.

В 100 кмоль газа природного содержится следующее количество компонентов:

CH ₄	94,56	кмоль
C ₂ H ₆	3,0	кмоль
C ₃ H ₈	0,6	кмоль
n-C ₄ H ₁₀	0,24	кмоль
i-C ₅ H ₁₂	0,1	кмоль
CO ₂	0,6	кмоль
H ₂	0,9	кмоль

Для определения массы каждого компонента используется следующая формула:

$$M_{\text{комп}} = n_{\text{комп}} \cdot Mr_{\text{комп}},$$

где $n_{\text{комп}}$ – количество компонента, кмоль;

$Mr_{\text{комп}}$ - молярная масса компонента, г/моль.

Молярные массы участвующих в процессе веществ представлены ниже:

CH ₄	16	г/моль
C ₂ H ₆	30	г/моль
C ₃ H ₈	44	г/моль
n-C ₄ H ₁₀	58	г/моль
i-C ₅ H ₁₂	72	г/моль
CO ₂	44	г/моль
CO	28	г/моль
H ₂	2	г/моль

Тогда масса каждого компонента в 100 кмоль смеси равна:

$$M_{\text{CH}_4} = 16 \cdot 94,56 = 1512,96 \text{ кг}$$

$$M_{\text{C}_2\text{H}_6} = 30 \cdot 3,0 = 90,00 \text{ кг}$$

$$M_{\text{C}_3\text{H}_8} = 44 \cdot 0,6 = 26,40 \text{ кг}$$

$$M_{\text{n-C}_4\text{H}_{10}} = 58 \cdot 0,24 = 13,92 \text{ кг}$$

$$M_{\text{i-C}_5\text{H}_{12}} = 72 \cdot 0,1 = 7,20 \text{ кг}$$

$$M_{\text{CO}_2} = 44 \cdot 0,6 = 26,40 \text{ кг}$$

$$M_{\text{H}_2} = 2 \cdot 0,9 = 1,80 \text{ кг}$$

Для расчета массового содержания каждого компонента используется следующая формула:

$$W_{\text{комп}} = \frac{M_{\text{комп}}}{M_{\text{смеси}}},$$

где $M_{\text{смеси}}$ - масса смеси (или масса всех компонентов потока), кг.

Масса потока:

$$\begin{aligned} M_{\text{смеси}} &= 1512,96 + 90,00 + 26,40 + 13,92 + 7,20 + 26,40 + 1,80 \\ &= 1678,68 \text{ кг} \end{aligned}$$

$$W_{\text{CH}_4} = 1512,96 \cdot 100 / 1678,68 = 90,13 \%$$

$$W_{\text{C}_2\text{H}_6} = 90,00 \cdot 100 / 1678,68 = 5,36 \%$$

$$W_{\text{C}_3\text{H}_8} = 26,40 \cdot 100 / 1678,68 = 1,57 \%$$

$$W_{\text{n-C}_4\text{H}_{10}} = 13,92 \cdot 100 / 1678,68 = 0,83 \%$$

$$W_{\text{i-C}_5\text{H}_{12}} = 7,20 \cdot 100 / 1678,68 = 0,43 \%$$

$$W_{\text{CO}_2} = 26,40 \cdot 100 / 1678,68 = 1,57 \%$$

$$W_{\text{H}_2} = 1,80 \cdot 100 / 1678,68 = 0,11 \%$$

Производительность аппарата согласно регламенту составляет 40 тыс. м³/ч природного газа. При средней плотности природного газа, равной 0,75 кг/м³ рассчитаем массовый расход природного газа в печь конверсии паром:

$$M_{\text{пр}} = 0,75 \cdot 40000 = 30000 \text{ кг/ч}$$

Проектная мощность:

$$N = 1,04 \cdot 30000 = 31200 \text{ кг/ч}$$

Массовые расходы компонентов природного газа рассчитываются по формуле:

$$M_{\text{комп}} = N \cdot W_{\text{комп}}/100$$

$$M_{\text{CH}_4} = 31200 \cdot 90,13/100 = 28120,56 \text{ кг/ч}$$

$$M_{\text{C}_2\text{H}_6} = 31200 \cdot 5,36/100 = 1672,32 \text{ кг/ч}$$

$$M_{\text{C}_3\text{H}_8} = 31200 \cdot 1,57/100 = 489,84 \text{ кг/ч}$$

$$M_{\text{n-C}_4\text{H}_{10}} = 31200 \cdot 0,83/100 = 258,96 \text{ кг/ч}$$

$$M_{\text{i-C}_5\text{H}_{12}} = 31200 \cdot 0,43/100 = 134,16 \text{ кг/ч}$$

$$M_{\text{CO}_2} = 31200 \cdot 1,57/100 = 489,84 \text{ кг/ч}$$

$$M_{\text{H}_2} = 31200 \cdot 0,11/100 = 34,32 \text{ кг/ч}$$

Количества компонентов:

$$n_{\text{CH}_4} = 28120,56/16 = 1757,53 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1672,32/30 = 55,74 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{\text{C}_3\text{H}_8} = 489,84/44 = 11,13 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{\text{n-C}_4\text{H}_{10}} = 258,96/58 = 4,46 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{\text{i-C}_5\text{H}_{12}} = 134,16/72 = 1,863 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{\text{CO}_2} = 489,84/44 = 11,13 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{\text{H}_2} = 34,32/2 = 17,16 \text{ кмоль/ч}$$

Общее количество природного газа, поступающее в печь за один час:

$$n_{\text{газ исх}} = 1859,03 \text{ кмоль/ч}$$

Количество водяного пара, подаваемого в печь:

$$n_{\text{пар}} = 3,5 \cdot n_{\text{газ исх}}$$

$$n_{\text{пар}} = 3,5 \cdot 1859,03 = 6506,605 \text{ кмоль/ч}$$

Массовый расход водяного пара:

$$M_{\text{пар}} = 18 \cdot 6506,605 = 117118,89 \text{ кг/ч}$$

Итого в печь риформинга поступает:

$$M_{\text{прих}} = 31200 + 117118,89 = 148318,89 \text{ кг/ч}$$

Тогда:

$$M_{\text{газ конв}} + M_{\text{влага}} = 148318,89 \text{ кг/ч}$$

Согласно исходным данным:

$$M_{\text{влага}} = M_{\text{пар}} \cdot (1 - 0,28)$$

$$M_{\text{влага}} = 117118,89 \cdot (1 - 0,28) = 84325,60 \text{ кг/ч}$$

$$n_{\text{влага}} = \frac{84325,60}{18} = 4684,75 \text{ кмоль/ч}$$

Содержание сухого газа в продуктивном газе:

$$M_{\text{газ конв}} = 148318,89 - 84325,60 = 63993,29 \text{ кг/ч}$$

Масса компонентов конвертированного газа:

$$M' \text{ CH}_4 = 63993,29 \cdot 11,4/100 = 7295,23 \text{ кг/ч}$$

$$M' \text{ CO} = 63993,29 \cdot 9,39/100 = 6008,97 \text{ кг/ч}$$

$$M' \text{ CO}_2 = 63993,29 \cdot 9,97/100 = 6380,13 \text{ кг/ч}$$

$$M' \text{ H}_2 = 63993,29 \cdot 69,24/100 = 44308,95 \text{ кг/ч}$$

Количество компонентов сухого газа:

$$n' \text{ CH}_4 = 7295,23 / 16 = 455,95 \text{ кмоль/ч}$$

$$n' \text{ CO} = 6008,97 / 28 = 214,60 \text{ кмоль/ч}$$

$$n' \text{ CO}_2 = 6380,13 / 44 = 145,00 \text{ кмоль/ч}$$

$$n' \text{ H}_2 = 44308,95 / 2 = 22154,48 \text{ кмоль/ч}$$

Общее количество конвертированного газа:

$$n_{\text{газ конв}} = 22970,04 \text{ кмоль/ч}$$

Материальный баланс процесса представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Материальный баланс

Компонент	Статья прихода			Статья расхода		
	кмоль/ч	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	кг/ч	% масс.
CH ₄	1757,54	28120,56	18,96	455,95	7295,24	4,92
C ₂ H ₆	55,74	1672,32	1,13			
C ₃ H ₈	11,13	489,84	0,33			
n-C ₄ H ₁₀	4,46	258,96	0,17			
i-C ₅ H ₁₂	1,86	134,16	0,09			
CO				214,61	6008,97	4,05
CO ₂	11,13	489,84	0,33	145,00	6380,13	4,30
H ₂	17,16	34,32	0,02	22154,48	44308,95	29,87
H ₂ O	6506,61	117118,89	78,96	4684,75	84325,60	56,85
Итого:	8365,63	148318,89	100,00	27654,79	148318,89	100,00

3.2 Энергетический баланс

Данные для расчета:

Температура сырья на входе в печь составляет 510°C;

Температура процесса составляет 790°C;

Тепловой эффект основной реакции паровой конверсии метана составляет - 206 кДж/моль.

Уравнение теплового баланса:

$$T_{\text{прих}} = T_{\text{расх}}$$

где $T_{\text{прих}}$ – суммарный приход теплоты в реактор:

$$T_{\text{прих}} = T_{\text{газ исх}} + T_{\text{пар}} + T_{\text{тн}}$$

где $T_{\text{газ исх}}$ - теплота компонентов исходного газа;

$T_{\text{пар}}$ - теплота водяного пара;

$T_{\text{тн}}$ – теплота, вносимая теплоносителем;

$T_{\text{расх}}$ – суммарный расход теплоты из реактора:

$$T_{\text{расх}} = T_{\text{газ конв}} + T_{\text{влага}} + T_{\text{р}} + T_{\text{потерь}}$$

где $T_{\text{газ конв}}$ - теплота компонентов конвертированного газа;

$T_{\text{влага}}$ - теплота влаги в конвертированном газе;

$T_{\text{р}}$ - теплота эндотермической реакции;

$T_{\text{потерь}}$ – потери теплоты в окружающую среду.

Для расчета теплоты от входящих и выходящих материальных потоков используются следующие формулы:

$$T_i = M_i \cdot c_i \cdot t,$$

где M_i - масса компонента, кг;

c_i - удельная теплоемкость компонента, кДж/кг·град;

t – температура, °С.

$$T_i = n_i \cdot C_i \cdot t$$

где n_i - количество компонента, кмоль;

C_i - удельная теплоемкость компонента, кДж/кмоль·град;

t – температура, °С.

Удельная теплоемкость компонентов рассчитывается по формуле [12]:

$$C_i = a_i + b_i T + c_i / T^2$$

или

$$C_i = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3$$

где a_i, b_i, c_i, d_i – коэффициенты для данного компонента.

Основное количество входного физического тепла приходится на метан и водяной пар, т.к. их количества в десятки раз превышают количества остальных компонентов.

Теплоемкость метана и водяного пара при температуре 510°С:

$$C_{CH_4} = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} \cdot 783 + 1,117 \cdot 10^{-6} \cdot 783^2 - 7,20 \cdot 10^{-9} \cdot 783^3 = 62,49 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{H_2O} = 30 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot 510 + 0,33 \cdot \frac{10^5}{510^2} = 38,46 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

Теплота потока газа на входе в печь:

$$T_{\text{газ исх}} = 1757,54 \cdot 62,49 \cdot 510 = 56012624 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 15559 \text{ кВт}$$

Теплота водяного пара на входе в печь:

$$T_{\text{пар}} = 6506,61 \cdot 38,46 \cdot 510 = 127624552 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 34451 \text{ кВт}$$

Теплоемкость метана, углекислого газа, синтез-газа и водяного пара при температуре 790°С:

$$C_{CH_4} = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} \cdot 1063 + 1,117 \cdot 10^{-6} \cdot 1063^2 - 7,20 \cdot 10^{-9} \cdot 1063^3 = 74,65 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{H_2O} = 30 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot 1063 + 0,33 \cdot \frac{10^5}{1063^2} = 41,41 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{CO_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot 1063 - 8,53 \cdot \frac{10^5}{1063^2} = 52,85 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{CO} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} \cdot 1063 - 0,46 \cdot \frac{10^5}{1063^2} = 32,05 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{H_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 1063 + 0,502 \cdot \frac{10^5}{1063^2} = 30,21 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

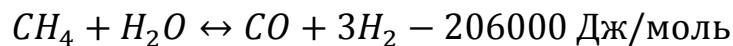
Теплота потока газа на выходе из печи:

$$T_{\text{газ конв}} = (455,95 \cdot 74,65 + 145 \cdot 52,85 + 214,61 \cdot 32,05 + 22154,48 \cdot 30,21) \cdot 790 = 567113357 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 157531 \text{ кВт}$$

Теплота влаги, входящей в состав конвертированного газа:

$$T_{\text{влага}} = 4684,75 \cdot 41,41 \cdot 790 = 153256443 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 42\,571 \text{ кВт}$$

Теплота эндотермической реакции:



$$T_p = 206000 \cdot (n_{CH_4} - n'_{CH_4})$$

$$T_p = 206000 \cdot (1757,54 - 455,95) = 268127540 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 74\,480 \text{ кВт}$$

Расход тепла:

$$T_{\text{расх}} = 157531 + 42\,571 + 74\,480 + T_{\text{потерь}}$$

$$T_{\text{расх}} = 274582 + T_{\text{потерь}}$$

При условии, что потери процесса составляют не более 3%, получаем:

$$T_{\text{расх}} = 274582 + \frac{274582 \cdot 0,03}{0,97} = 283074 \text{ кВт}$$

Количество подводимой теплоты теплоносителем:

$$T_{\text{тн}} = 283074 - (15559 + 34451) = 233064 \text{ кВт}$$

Таблица 4 показывает данные энергетического баланса процесса.

Таблица 4 – Энергетический баланс

Приход	кВт	Расход	кВт
Тепло природного газа	15559	Тепло сухого конвертированного газа	157531
Тепло водяного пара	34451	Тепло влаги в составе газа	42 571
Тепло теплоносителя	233064	Тепло эндотермической реакции	74 480
		Потери тепла	8 492
Итого:	283074	Итого:	283074

3.3 Прочностной расчет реакционных труб

Исходные данные к расчету:

- расчётное давление $P_p = 3,2$ МПа;
- расчетная температура 860°C ;
- диаметр реакционной трубы $0,114$ м.

Пробное давление при испытании реакционной трубы рассчитывается по формуле:

$$P_{\text{проб}} = 1,25 \cdot P_p \cdot \frac{[\sigma]_{20}}{[\sigma]_{860}},$$

где $\frac{[\sigma]_{20}}{[\sigma]_{860}}$ – отношение допустимых напряжений при 20°C и рабочей температуре.

$$P_{\text{проб}} = 1,25 \cdot 3,2 \cdot \frac{490}{245} = 8 \text{ МПа}$$

Рассчитаем толщину трубной стенки:

$$S_{\text{тр}} = \frac{P_p \cdot d_{\text{тр}}}{2 \cdot [\sigma] - P_p}$$
$$S_{\text{тр}} = \frac{3,2 \cdot 0,114}{2 \cdot 245 - 3,2} = 0,00075 \text{ м} = 0,75 \text{ мм}$$

Прибавка к толщине стенки:

$$C = C_{\text{кор}} + C_{\text{доп}},$$

где $C_{\text{кор}} = 1$ мм – поправка на коррозию;

$C_{\text{доп}} = 1,10$ мм – минусовой допуск по толщине листа стали.

$$C = 1 + 1,10 = 2,10 \text{ мм}$$

Суммарная толщина стенки:

$$S_{\text{тр}} + C = 0,75 + 2,10 = 2,85 \text{ мм}$$

Согласно ТУ 14-1-5581-2009 диаметру трубы из стали ХН33БС соответствует минимальная толщина стенки 8 мм [23].

Тогда допустимое внутреннее избыточное давление:

$$P_{\text{изб}} = \frac{2 \cdot [\sigma] \cdot (S - C)}{d_{\text{тр}} + S - C}$$
$$P_{\text{изб}} = \frac{2 \cdot 245 \cdot (8 - 2,1)}{114 + 8 - 2,1} = 24 \text{ МПа}$$

Т.к. избыточно давление превышает пробное давление при испытании, следовательно, расчеты выполнены правильно, а материал труб и их конструкция подобраны, верно.

Расчеты материального, энергетического балансов, а также расчет оборудования были выполнены, согласно методикам, описанным в источниках [24]- [27].

Выводы

Проведен расчет материального и энергетического баланса паровой конверсии метана при увеличении производительности установки на 4%.

Прочностной расчет реакционных труб показал, что они способны выдержать давление до 24 МПа, что значительно выше рабочего давления 3,2 МПа.

Заключение

Изучены физико-химические закономерности процесса паровой конверсии метана и применяемое технологическое оборудование.

Представлено описание технологической схемы каталитического парового риформинга природного газа установки синтеза аммиака ПАО «ТольяттиАзот». Рассмотрены характеристики сырья и продуктов процесса, а также используемого катализатора.

Целью представленной работы была модернизация узла парового риформинга природного газа в схеме получения аммиака ПАО «ТольяттиАзот». Поставленная цель может быть достигнута путем замены действующих реакционных труб печи паровой конверсии метана на новые, выполненные из жаропрочного сплава с тем же внутренним диаметром за счет уменьшения толщины внутренней стенки реакционной трубы.

На основании патентного поиска в качестве материала для изготовления реакционных труб предложен аустенитный хромникелевый сплав, представляющий собой сталь ХН3ЗБС, легированную микродобавками.

Замена действующих реакционных труб на трубы, выполненные из жаропрочного сплава позволит увеличить равномерную теплоемкость трубчатой печи и как следствие приведет к увеличению производительности установки паровой конверсии метана на 4% (по природному газу).

В работе произведены технологические расчеты (материальный и энергетический баланс, прочностной расчет реакционных труб) работы установки с повышенной производительностью печи по природному газу.

Реакционные трубы из жаропрочного сплава имеют более длительный срок службы, что, в свою очередь, приведет к уменьшению времени простоев на ремонт и замену труб и скажется на увеличении производительности установки и снижении себестоимости продукции.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Syngas Production from Coal / IEA ETSAP - Technology Brief S01 – May 2010. P. 1-5.
2. Матковский П.Е., Седов И.В., Савченко В.И. Технологии получения и переработки синтез-газа / Газохимия. – 2011. С. 77-84.
3. Saniul I. R. Steam Methane Reforming / Bangladesh University of Engineering And Technology: <https://www.studentenergy.org/topics/steam-methane-reforming> (Дата обращения 12.03.2020)
4. Fonseca A., Assaf E.M. Production of the hydrogen by methane steam reforming over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors / Journal of Power Sources 142 (1 – 2), 2005. – P. 154-159.
5. 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 34 (2), 2009. – P. 1787-1800.
6. James A. Liu. Kinetics, catalysis and mechanism of methane steam reforming / Degree of Master of Science in Chemical Engineering. - WPI Chemical Engineering Department, 2006.-118 p.
7. Rostrup-Nielsen, J.R., Catalytic Steam Reforming / Catalysis Today Vol 18, 1993. – P. 305-324.
8. Huang, T.-J., T.-C. Yu, and S.-Y. Jhao, Weighing Variation of Water-Gas Shift in Steam Reforming of Methane over Supported Ni and Ni-Cu Catalysts. Industrial and Engineering Chemistry, 2006. 45(1). P.109-118.
9. Joensen, F. and J.R. Rostrup-Nielsen, “Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells.” Journal of Power Sources, 2002. 105(2): P. 195-201.
10. Степанов А. В. Получение водорода и водород содержащих газов. -Киев: Наук. Думка, 1982. -312 с.

11. Wei J. 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. – P. 224.
12. Tsuru T., Yamaguchi K., Yoshioka T. Methane steam reforming by microporous catalytic membrane reactors / AIChE Journal Vol. 50, 2004. - P. 2794 .
13. Steam-hydrocarbon reformer furnace design / Foster weeler. URL : <https://www.yumpu.com/en/document/read/36292586/steam-hydrocarbon-reformer-furnace-design-foster-wheeler> (Дата обращения: 02.03.2020)
14. Jens R. Rostrup-Nielsen. Large-scale Hydrogen Production/ Topsoe technologies. URL : https://www.topsoe.com/sites/default/files/topsoe_large_scale_hydrogen_production.pdf (Дата обращения: 02.03.2020)
15. Патент на полезную модель RU №85844 Установка центробежного литья жаропрочных труб. МПК В22D 13/04. №2009116218. Заявл. 28.04.2009, опубл. 20.08.2009. Бюл.№23.3.
16. Патент на изобретение RU №2446223. Жаропрочный хромоникелевый сплав с аустенитной структурой. МПК С22С 30/00, С22С 38/00, С 22С 19/05. №2010142588/02. Заявл. 18.10.10, опубл. 27.03.12. Бюл. №9.
17. Патент на изобретение RU №2485200 Жаропрочный хромоникелевый сплав с аустенитной структурой. МПК С22С 30/00, С22С 38/50. №2012103216. Заявл. 30.01.2012, опубл. 20.06.2012. Бюл.№17.9.
18. Патент на изобретение RU №2533072 Жаропрочный сплав. МПК С22С 30/00, С22С 38/50. № 2013146700. Заявл. 18.10.13, опубл.20.11.14. Бюл. №3.
19. Патент на изобретение RU №2393260 Жаропрочный сплав. МПК С22С 30/00, С22С 38/50. 2009114197. Заявл.14.04.2009 опубл. 27.06. 2010 г. Бюл. №18.
20. Постоянный технологический регламент производства аммиака мощностью 450 тыс.тонн в год на отечественном и частично импортном

- оборудовании. Агрегаты аммиака АМ-76 № 5А, 6А, 7А. / ПАО «ТольяттиАзот». – Тольятти, 2011.
21. Афанасьев С.В., Сергеев С.П., Пыркин А.В. Реакционные трубы для нефтехимических производств с повышенным ресурсом работы / Экспозиция нефть газ 1(47), 2016. – С. 56-59.
 22. ТУ 2171-006-00209510-2007. Катализаторы конверсии углеводородов НИАП-03-01. – 2007.
 23. ТУ 14-1-5581-2009 Трубы центробежные из жаропрочного хромоникелевого сплава марки ХН33БС. Опытная партия.
 24. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
 25. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1977. – 576 с.
 26. ЭповаТ.И., Пономарева Н.Н. Методические указания к выполнению курсовой работы по общей химической технологии – Тольятти, ТГУ, 2006. – 9 с.
 27. ГОСТ 14249-89 Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. – М. : Изд-во стандартов, 1989.