

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 Оптимизация процесса получения олефинов из метан-этановой фракции

Студент

Э. К. Потешкина
(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, И.В. Цветкова
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы «Оптимизация процесса получения олефинов из метан-этановой фракции».

Целью выпускной квалификационной работы является оптимизация процесса получения олефинов из метан-этановой фракции. Основные задачи работы заключаются в осуществлении и обосновании выбора технологии получения синтез-газа, изучении основных физико-химических аспектов, протекающих на стадии получения синтез-газа, проведении анализа катализаторов процесса, расчёте материального и энергетического балансов процесса, а также в подборе основного технологического оборудования и представлении предложенной оптимальной технологической схемы производства.

Представленная работа содержит 4 основные части: литературный обзор, физико-химические основы процесса, характеристику сырья и готовой продукции и конструктивный расчет основного аппарата.

Первая часть работы посвящена обзору существующих технологий получения синтез-газа и выбору наиболее рациональной технологии.

Вторая часть работы содержит информацию о механизме и кинетике процесса, а также включает сравнительный анализ и выбор оптимального катализатора.

Третья часть работы содержит информацию об используемом сырье и получаемых продуктах синтеза.

Четвертая часть данной работы включает в себя предложенную технологическую схему, расчет материального и теплового балансов, а также расчет основного аппарата процесса.

Бакалаврская работа выполнена на 65 страницах и содержит 6 рисунков, 23 таблицы, литературный список состоящий из 31 источника, включая 7 иностранных источников, а также графическую часть на 2 листах формата А1.

Abstract

The title of the graduation work is «Optimization of the process of producing olefins from methane-ethane fractions».

The main aim of this graduation work is optimization of the process of producing olefins from methane-ethane fractions. The main tasks of this work include the implementation of the way producing synthesis gas from natural and accompanying gases, studying of the main common factors of this process, calculation of thermal and material balances and design of reactor.

The chapters of this graduation work give the information about industrial methods of producing synthesis gas, patent search, physical and chemical fundamentals of the process, kinetics and mechanism of reactions of the process, feed characteristic, pre-product, auxiliary products, materials and agents, and the engineering aspects of the design.

We also analyses a lot of catalysts types of this process using the experimental data from foreign patents. After that we compare them based on properties and catalysis-activity and on the results of this study, we offer the nickel-containing catalysts on base from the aluminum oxide and make the calculation of process producing synthesis gas using the data from patents.

At the end we propose the construction of the main facility using the catalogs. We also offer the technological scheme with the flows of substances and with the block of the mixing gases.

This graduation work contains 65 pages, 6 figures, 23 tables, the list of 31 references, including 7 foreign sources, 2 appendices, and the graphic part on 2 A1 sheets.

Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор.....	7
1.1 Промышленные методы получения синтез-газа.....	7
1.2 Обоснование выбранной технологии производства.....	11
1.3 Патентный поиск.....	14
2 Физико-химические основы процесса.....	20
2.1 Механизм и кинетика процесса паровой конверсии.....	20
2.2 Катализаторы процесса.....	23
3 Характеристика сырья и готовой продукции.....	28
4 Технологическая часть.....	34
4.1 Описание технологической схемы.....	34
4.2 Материальный баланс паровой конверсии.....	36
4.3 Энергетический баланс процесса.....	41
4.4 Конструктивный расчет основного аппарата.....	48
4.4.1 Расчет процесса горения газа.....	48
4.4.2 Тепловой баланс и КПД трубчатой печи.....	51
4.4.3 Упрощенный расчет камеры радиации.....	54
4.4.4 Расчет камеры конвекции.....	59
Заключение.....	62
Список используемой литературы.....	63
Приложение А Технологическая схема получения синтез-газа.....	66
Приложение Б Конструкция трубчатой печи ГС2.....	67

Введение

Основная тенденция развития нефтехимической отрасли сильно изменилась за последнее десятилетие. Мировая политика в отношении энергетики такова, что повсеместно происходит переход на альтернативные источники энергии с сокращением доли использования нефтяного ресурса. Данная тенденция мотивированна в первую очередь тем, что за счет перехода на альтернативные виды топлива снижаются выбросы оксида углерода в атмосферу.

Д.И. Менделеев говорил о том, как важна нефть и что ее использование в качестве энергетического ресурса не только расточительно, но и иррационально, ведь так называемое «черное золото» имеет уникальный по своей природе состав.

Вследствие угрозы истощения нефтяных ресурсов, большой толчок развития в науке получили различные альтернативные способы получения топлива. На данный момент существует множество технологий, основанных, в том числе и на «зеленом» топливе, но для их реализации повсеместно требуются колоссальные вложения капитала, поэтому описанные технологии применяются локально [18].

В условиях нашего государства, с точки зрения альтернативного метода получения топлива, наибольшим потенциалом обладают методы связанные с технологией получения топлива из попутных газов нефтяных месторождений, а также из природного газа. Эта технология позволит применять попутный газ, который еще вплоть до начала прошлого десятилетия в большинстве случаев подвергали обычному сжиганию, что является непозволительной расточительностью. Актуальность процесса переработки попутного газа в топливо состоит в том, что этот процесс позволяет использовать данный вид ресурса в качестве источника энергии.

Технология переработки природного и попутного газов в олефины позволяет получать синтез-газ. На основе полученного синтез-газа, в

дальнейшем можно синтезировать различные органические соединения, которые могут найти свое применение не только в виде топлива, но и в органической промышленности. Так, например, синтез-газ может являться сырьем для синтеза таких крупнотоннажных органических веществ как метиловый спирт или уксусная кислота.

Также, серьезное преимущество использования данной технологии в нашей стране заключается в огромных сырьевых базах, наличие которых делает описанный метод выгодным с экономической точки зрения.

Целью данной работы является оптимизация процесса получения олефинов из метан-этановой фракции.

Основными задачами данной работы являются:

- осуществить выбор и обоснование технологии получения синтез-газа;
- изучить основные физико-химические и технологические аспекты процесса протекающего на стадии получения синтез-газа, и провести сравнительный анализ катализаторов процесса;
- рассчитать материальный и энергетический балансы процесса, а также, исходя из проведенного расчета, подобрать основное оборудование;
- представить чертежи предложенной оптимальной технологической схемы и основного аппарата процесса.

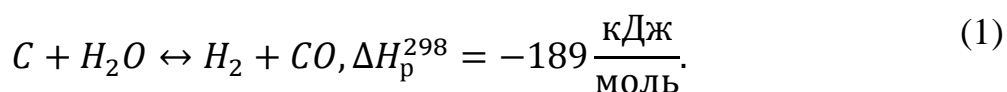
1 Литературный обзор

1.1 Промышленные методы получения синтез-газа

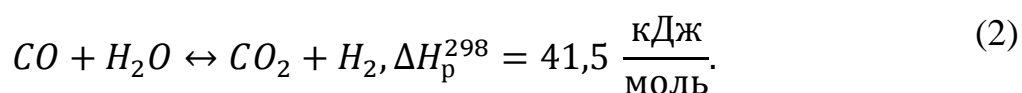
На данный момент в промышленности существует несколько методов получения синтез-газа. Основное различие этих методов заключается в виде используемого сырья и вспомогательных ресурсов. Наиболее распространенных методов, применяемых для получения синтез-газа всего три [15],[31].

Первый метод получения синтез-газа газификацией угля является наиболее старым методом получения синтез-газа [1]. Он был изобретен еще в начале прошлого столетия и до сих пор используется в промышленности.

Основную реакцию процесса можно представить в виде уравнения реакции (1):



Как видно из уравнения (1), значение энтальпии данной реакции отрицательно, и реакция эндотермична, поэтому для ее осуществления и смещения равновесия в сторону образования продуктов реакции требуется подвод дополнительного тепла порядка 1000-1100 °С. Кроме данной реакции, в процессе синтеза также протекает реакция конверсии полученного монооксида углерода с водяным паром по уравнению (2):



Данный процесс в промышленности сначала осуществляли в условиях давления близкого к атмосферному, однако с целью увеличения выхода продукта и интенсификации реакций процесс стали вести при повышенном

давлении порядка 2,5 Мпа. Одним из рациональных решений также стало то, что недостающее тепло для осуществления реакции подводили за счет сжигания части каменного угля, что обеспечивало грамотную рекуперацию тепла.

Основные типы реакторов, предназначенных для реакции газификации угля, представленные на рисунке 1.

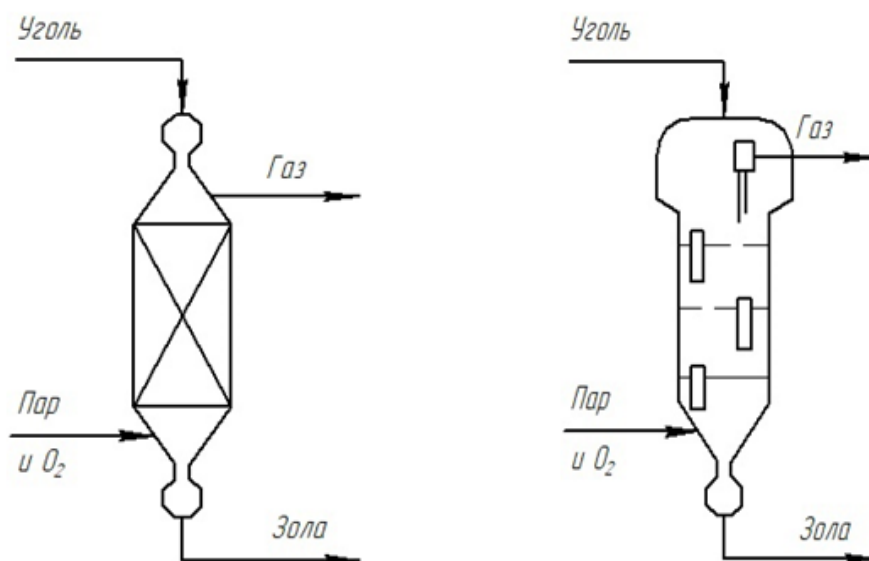


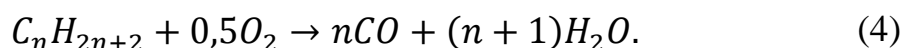
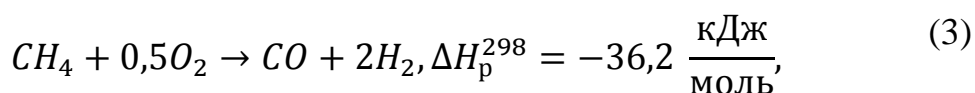
Рисунок 1 – Реакторы газификации угля

Основным отличием реакторов, представленных выше является использование сырья в различном виде. В реакторе, представленном слева, процесс протекает с использованием кускового угля. Второй тип реактора предназначен для проведения процесса в псевдоожиженном слое. Полученный данным методом синтез-газ, после синтеза проходит несколько этапов очистки от образующихся в результате синтеза смол, а также серосодержащих соединений и углекислого газа.

Несмотря на ряд значительных преимуществ, связанных с большой сырьевой базой, данный процесс не лишен недостатков, которые весьма сильно ограничивают использование данной технологии в промышленности.

Основной недостаток, в первую очередь связан с тем, что полученный таким методом синтез-газ требует достаточно сложного процесса очистки от побочных продуктов – смолянистых соединений, что влияет в первую очередь на стоимость конечного продукта. Также это оказывает влияние на аппаратное оформление процесса, которое значительно усложняется с добавлением стадий до очищения целевого продукта. Поэтому описанный процесс нашел достаточно ограниченное применение в промышленности.

Вторым методом получения синтез-газа из углеводородного сырья является метод парциального окисления кислородом. Этот процесс можно представить в виде уравнений реакций (3) и (4):



Как видно из представленных уравнений, в случае парциального окисления метана, процесс является экзотермичным. Полученный в ходе данных превращений синтез-газ имеет различные мольные соотношения $H_2 : CO$ в зависимости от конвертируемого сырья которое лежит в интервале порядка (1,8-1,0) : 1.

Представленный процесс протекает в реакторах шахтного типа, в отсутствии катализатора под высоким давлением порядка 7-13 МПа и в температурном интервале 1300-1400°C. Перед поступлением сырья в реактор, углеводороды проходят стадии подогрева в теплообменных аппаратах, и поступают в реактор с температурой около 700 °С [4],[29].

Реактор для проведения парциального окисления углеводородов представлен на рисунке 2.

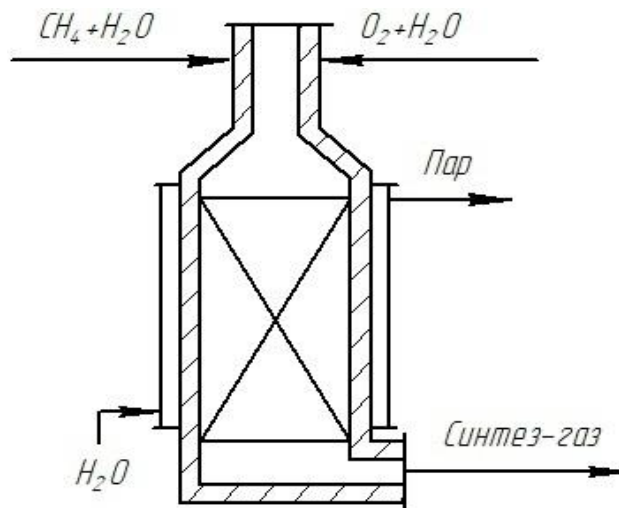


Рисунок 2 – Реактор частичного окисления шахтного типа

Как видно из представленного рисунка, реактор представляет собой полую шахту, в которую сверху подается сырье. Также реактор имеет изолирующий слой и рубашку, внутри которой циркулирует вода, предотвращая тем самым перегрев оборудования в условиях высокотемпературной реакции. Полученный в ходе процесса газ-сырец, далее отправляется на процессы доочистки от соединений серы, а также побочного диоксида углерода.

Основное достоинство данного процесса в первую очередь заключается в отсутствии катализатора, что в первую очередь влияет на возможность использования сырья более низкого качества. Однако с практической точки зрения, данный процесс весьма не обделён недостатками.

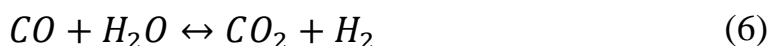
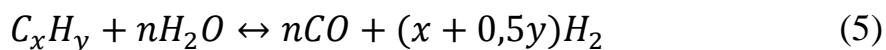
Основопологающим недостатком данного синтеза являются использование дорогостоящего кислорода, который является окислителем в данной реакции, а также большие экономические и энергетические затраты на поддержание высокотемпературного режима. Вследствие этого данный процесс не используется в промышленности в широких масштабах.

Третьим способом получения синтез-газа является технология паровой конверсии углеводородов, которая получила наибольшее распространение в промышленности за простоту и экономическую выгодность процесса [25].

1.2 Обоснование выбранной технологии производства

Таким образом, наибольшим потенциалом и наибольшим признанием в промышленности обладает процесс получения синтез-газа паровой конверсией углеводородов.

Паровая конверсия углеводородов дает высокое соотношение синтез-газа ($H_2/CO = 3$), подходящее для производства аммиака, а также для синтеза олефинов по методу Фишера-Тропша [30]. Данный процесс протекает по схеме уравнений (5) и (6):



Этот процесс эндотермический и требует дополнительного подвода тепла, которое осуществляется за счет сжигания природного газа. Для смещения равновесия процесса в сторону образования продукта реакции, а именно смеси водорода и монооксида углерода, процесс проводят под повышенным давлением, варьирующимся в пределах от 0,2 МПа до 3 МПа, в зависимости от технологического режима. Температура, при которой происходит реализация данного процесса, также зависит от исходного сырья [27].

В случае использования природного газа с низким содержанием жидких углеводородов, требуется поддержание температуры на уровне 800-900 °С. Если же конверсии подвергаются более тяжелые углеводороды, то температура конверсии может быть снижена до 550-600 °С.

Обязательное условие ведения процесса – использование большого избытка водяного пара. Данное условие зависит от ряда факторов, ключевым из которых является то, что при низком содержании пара возможна интенсификация процесса коксования, которая негативно отражается на

качестве получаемого продукта, а так же уменьшает срок службы катализаторов и оборудования [11].

Как уже было сказано ранее, основным аппаратом данного процесса, является трубчатая печь, в которой собственно и происходит процесс конверсии углеводородного сырья в синтез-газ. Принципиальная схема печи отражена на рисунке 3.

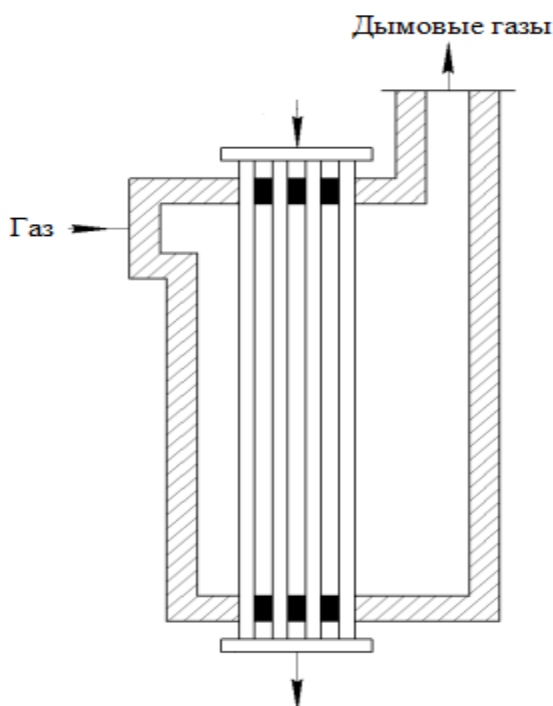


Рисунок 3 – Трубчатая печь конверсии

Трубчатая печь состоит из конвекционной и радиантной камер. В радиантной секции процесс теплопередачи осуществляется за счет радиационной теплопередачи, которая протекает путем поглощения лучистого тепла. В конвекционной секции теплопередача протекает за счет омывания поверхности труб топочными газами.

Внутри печи конверсии, в радиантной камере находится большое число параллельных, соединенных труб, диаметр которых, как правило,

варьируется в пределах от 90 до 140 мм. При этом размеры самой камеры, также как правило, находятся в пределах 7-10 м.

Внутри труб находится никелевый катализатор, поэтому каждая труба, перед самым выходом в коллектор имеет катализаторную решетку, которая способствует удержанию катализатора внутри реакционных труб и противодействует его уносу из зоны реакции.

Основным аппаратом паровой конверсии является трубчатая печь, предназначенная для получения синтез-газа. Основными составными частями данного аппарата являются радиантная камера, в которой осуществляется процесс сжигания газа, и камера конвекции. Трубы установлены на нескольких рядах коллекторов, объединенных под печью в единый большой коллектор.

Пространство внутри печи выложено огнеупорным материалом. Также, внутри радиантной камеры сверху или снизу камеры располагаются горелки, которые обеспечивают заданную температуру процесса, за счет сжигания природного газа. Излучаемое в ходе горения топлива тепло представляет собой ИК-лучи, которые падают на поверхность реакционных труб, за счет чего происходит нагрев области реакции.

В конвекционной секции расположены конвекционные змеевики, которые, как правило, располагаются в шахматном порядке. По ним проходит реакционная смесь, нагреваясь в токе топочных газов, обогревающих змеевики в конвекционной части. Подогретая реакционная смесь поступает в реакционные трубы, по которым она проходит с очень высокой скоростью через насыпной никелевый катализатор.

Полученный синтез-газ, собирается в коллекторах печи, расположенных в ее нижней части.

Таким образом, применение паровой конверсии, как метода получения синтез-газа, является эффективным технико-экономическим методом. Его распространение связано с высокой степенью превращения реагентов.

1.3 Патентный поиск

Патентный поиск по методу паровой конверсии углеводородов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Патентный поиск

Страна публикации, регистрационный номер, вид документа; Номер публикации	Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель); Дата публикации патента; Изобретатели	Название изобретения; Цель и сущность изобретения
РФ 2 719 176	C01B 3/38 B01J 23/46	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»; 13.09.2019; Дедов Алексей Георгиевич; Локтев Алексей Сергеевич; Волошин Ян Зигфридович; Бузник Вячеслав Михайлович.	«Способ получения синтез-газа. Изобретение относится к высокотемпературным каталитическим окислительным способам превращения метана с получением синтез-газа и может быть использовано в химической технологии. Способ осуществляют путем подачи в реактор, в который помещена каталитическая система, исходной газовой смеси, содержащей смесь метана и углекислого газа с объемным отношением метан: углекислый газ, равным 0,97-1,1:1, и

Продолжение таблицы 1

Страна публикации, регистрационный номер, вид документа; Номер публикации	Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель); Дата публикации патента; Изобретатели	Название изобретения; Цель и сущность изобретения
			<p>проведении процесса при температуре 700-950 °С и атмосферном давлении, при этом в качестве каталитической системы используют макробициклический комплекс рутения $Ru(C_wG_m)_3(B_n-C_4H_9)_2$, где C_wG_m является хелатирующей бис-2-оксифеноксильной глиоксиматной группой и $B_n-C_4H_9$ является сшивающей н-бутилборатной группой, нанесенный на термоустойчивый, высокопористый керамический носитель в количестве 5,0 % от массы носителя. Технический результат заключается в обеспечении эффективной иммобилизации монослоев используемой каталитической</p>

Продолжение таблицы 1

Страна публикации, регистрационный номер, вид документа; Номер публикации	Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель); Дата публикации патента; Изобретатели	Название изобретения; Цель и сущность изобретения
			системы на общую поверхность высокопористого носителя, а также в проведении процесса углекислотной конверсии метана без дополнительной подачи инертных газов и при атмосферном давлении» [21].
РФ 2 664 063	C01B 3/38 C10J 3/00	Публичное акционерное общество «Нефтяная компания «Роснефть»» (ПАО «НК «Роснефть»»); 08.08.2017 Григорьев Дмитрий Александрович; Мамонов Николай Александрович; Протасов Олег Николаевич; Бессуднов Алексей Эдуардович; Михайлов Сергей Александрович;	«Способ переработки природного газа в синтез газ в условиях автотермического риформинга. Изобретение относится к газохимии и касается получения синтез-газа посредством переработки природного/попутного газа в процессе автотермического риформинга. Способ включает пропускание предварительно подогретой до 300–500 °С газосырьевой смеси, состоящей из природного/попутного газа, пара и воздуха, через

Продолжение таблицы 1

Страна публикации, регистрационный номер, вид документа; Номер публикации	Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель); Дата публикации патента; Изобретатели	Название изобретения; Цель и сущность изобретения
		Сандин Александр Васильевич; Ступаков Павел Михайлович; Михайлов Михаил Николаевич.	катализатор. Газосырьевую смесь, содержащую 0,3-0,5 об.ч. необходимого количества воздуха, сначала пропускают через часть катализатора, а затем смешивают с оставшейся частью воздуха, после чего изменяют направление движения газосырьевой смеси на противоположное и пропускают через вторую часть катализатора, причем мольное соотношение пара и других составляющих смеси в пересчете на углерод и кислород поддерживают в пределах $C:H_2O:O_2=1:0,6-1:0,4-0,5$. Технический результат заключается в повышении конверсии природного/ попутного газа до величины не

Продолжение таблицы 1

1. Страна публикации, регистрационный номер, вид документа; 2. Номер публикации	Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель); Дата публикации патента; Изобретатели	Название изобретения; Цель и сущность изобретения
РФ 2 638 853	C07C 1/00 B01J 19/00	28.02.2017 Андреев Олег Петрович; Карасевич Александр Мирославович; Хатьков Виталий Юрьевич; Баранцевич Станислав Владимирович; Зоря Алексей Юрьевич; Кейбал Александр Викторович;	менее 85 %» [20]. «Блок конверсии синтез-газа в жидкие углеводороды установки переработки природного газа. Изобретение относится к технологическому оборудованию для получения синтетических жидких углеводородов путем каталитической конверсии синтез-газа и может быть использовано в химической, газоперерабатывающей и других отраслях промышленности. Основной технологический агрегат в блоке конверсии синтез-газа в жидкие углеводороды - каталитический реактор цилиндрической формы» [19].

Выводы: таким образом, исходя из рассмотренных технологических методов получения синтез-газа, наибольшим потенциалом обладает процесс паровой конверсии углеводородов. Основное его преимущество по сравнению с методами парциального окисления углеводородов и газификацией угля состоит в относительно более простом аппаратном оформлении, более мягких условиях процесса. Наиболее важным достоинством выбранного метода является то, что используемые реагенты обладают низкой себестоимостью, что делает процесс паровой конверсии экономически выгодным.

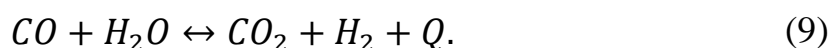
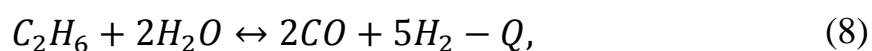
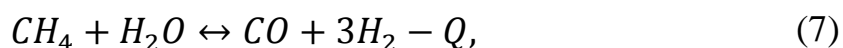
Также достоинством данного метода является возможность использования различного углеводородного сырья. За счет этого отсутствует необходимость искусственного регулирования соотношения компонентов образующегося синтез-газа для проведения синтеза олефинов по методу Фишера-Тропша.

В представленном патентном поиске отражены наиболее перспективные методы получения синтез-газа, основанные на использовании высокоактивных катализаторов на основе рутения, а также оптимизации блока переработки углеводородов в синтез-газ. Наибольший интерес представляют методы связанные с поиском новых катализаторов процесса и влияние их состава на степень превращения основных реагентов. Эти аспекты являются объектом исследования физико-химических основ процесса.

2 Физико-химические основы процесса

2.1 Механизм и кинетика процесса паровой конверсии

Основные уравнения реакций протекающих в ходе процесса конверсии метан-этановой фракции водяным паром можно представить в виде следующих превращений:



Из представленных уравнений видно, что процесс конверсии и метана и этана протекает с поглощением тепла, то есть является эндотермическим и требует осуществления подвода дополнительного тепла извне. Необходимое для реакции тепло получают за счет сжигания дополнительного количества природного газа. Оба процесса конверсии в синтез-газ являются обратимыми, то есть для осуществления представленных реакций необходимо подобрать такие условия, при которых равновесие данных реакций сместится в сторону образования целевых продуктов, а именно монооксида углерода и водорода.

Также, в данном процессе при протекании химического превращения, число молей газа в системе увеличивается, что указывает на то, что смещение равновесия в сторону образования продуктов реакции, а именно синтез-газа будет происходить при понижении давления.

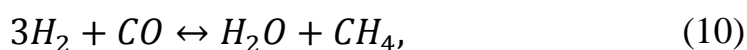
Реакция конверсии монооксида углерода (9), напротив протекает с выделением тепла и является экзотермической, поэтому для ее ведения

требуется осуществление отвода тепла с его грамотной рекуперацией. Так как количество молей газа в системе остается постоянным, то повышение или наоборот понижение давления, не окажут существенного влияния на течение данного процесса.

Из уравнения (7) видно, что полученный синтез-газ будет иметь молярное соотношение $H_2 : CO \sim 1 : 3$, а при протекании реакции по уравнению (8), соотношение $2 : 5$. Для осуществления органического синтеза и для реакций по технологии Фишера-Тропша, необходимо чтобы исходный синтез-газ имел соотношение $1 : (2,5-2,7)$, поэтому наличие в конвертируемой фракции этана, а также более тяжелых углеводородов будет улучшать данную характеристику, изменяя молярное соотношение получаемого синтез-газа в сторону увеличения доли содержания монооксида углерода [16].

Исходя из этого, в промышленной практике данный процесс ведут при давлениях, которые выше атмосферного. Это существенно увеличивает скорость процесса. Как правило, используют давления порядка 2-4 МПа. Так как основной процесс эндотермический, то температуру в зоне реакции поддерживают на уровне 800-900 °С [24]. Так как условия данных процессов различны, то их нередко проводят в разных реакторах.

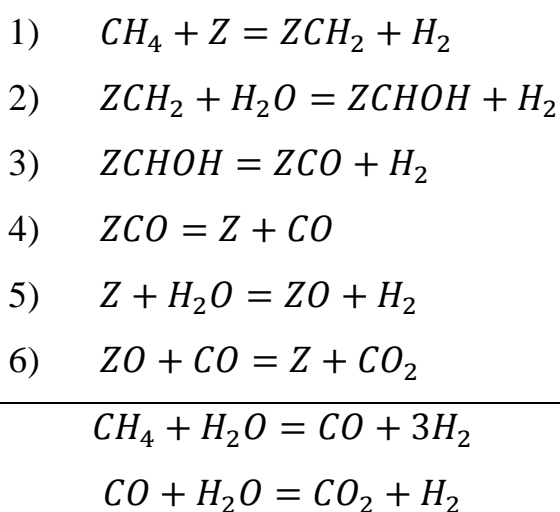
Высокая температура процесса обосновывается тем, что при более низких температурах, более вероятно наступление различных побочных процессов, в частности процессов гидрирования возникающих в интервале температур от 500 до 650 °С и процессов зауглероживания катализатора возникающих при температурах порядка 700 °С и недостаточном избытке водяного пара:





Поэтому, процесс конверсии всегда осуществляют в избытке водяного пара по отношению к углеводороду порядка 3 : 1. На практике, данные процессы проводят в разных реакторах в две стадии, так как для них требуется поддержание разных условий.

«Кинетика и механизм протекания паровой конверсии метана, в общем случае описываются следующими квазихимическими уравнениями:



В данном механизме Z является активным центром никелевого катализатора, а ZCH_2 , $ZCHON$, ZCO и ZO - хемосорбированные радикалы - CH_2 , $CHON$, угарного газа и элементного кислорода соответственно.

Исходя из предложенного механизма, выведено общее уравнение скорости для двух стадий конверсии метана:

$$r = \frac{k_1 \times \left(P_{CH_4} \times P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 * P_{CO}}{K} \right)}{\left(P_{H_2O} + I_2 \times P_{H_2}^2 + I_3 \times P_{H_2}^3 \right) \times \left(1 + K_5 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)}, \quad (13)$$

где r – наблюдаемая скорость расходования метана (моль CH_4 /с/м³ катализатора);

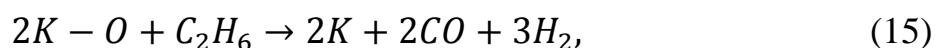
P_{CH_4} , P_{H_2O} , P_{H_2} , P_{CO} – приведенные парциальные давления соответствующих веществ;

k_1 – константа скорости первой стадии механизма (моль $CH_4/c/m^3$ катализатора);

K – константа равновесия реакции;

I_2 , I_3 – комплексы констант элементарных стадий; K_5 – константа равновесия пятой реакции механизма» [2].

По аналогичному механизму конверсии метана, протекает процесс конверсии этана. Скорость паровой конверсии этана контролируется стадией реакции взаимодействия с поверхностью катализатора. Данный процесс можно также условно записать в виде квазихимических реакций [22]:



где K – активный участок поверхности катализатора.

2.2 Катализаторы процесса

Применение катализаторов в процессе паровой конверсии углеводородов началось еще на заре прошлого века. Первые катализаторы для данного процесса представляли собой оксиды никеля или вольфрама нанесенные на пористую поверхность пемзы. Однако особого влияния на скорость реакции не происходило, так как процесс проводился при недостаточно высокой температуре.

Спустя время, процесс начали проводить, используя сетчатые структуры катализаторов, однако и это не увенчалось большим успехом вследствие недостаточно развитой поверхности катализатора.

В основу катализаторов паровой конверсии углеводородов – соединений, которые ускоряют процесс конверсии, в основном входят так называемые d-металлы, а именно кобальт, железо, никель, платина и другие элементы. Их активность в качестве катализаторов в процессе конверсии приведена в уравнении (16):

$$Rh > Ru > Ni > Ir > Pd \approx Pt > Fe \approx Co \quad (16)$$

Исходя из приведенных данных видно, что наименьшей каталитической активностью будут обладать катализаторы на основе таких металлов как железо и кобальт, а наиболее активными каталитическими свойствами будут обладать катализаторы, в составе которых присутствуют родий или рутений [28].

Однако в промышленности благодаря своей доступности наибольшее распространение получили каталитические системы на основе из никеля. Это обусловлено в первую очередь тем, что стоимость катализаторов на основе родия или рутения намного выше, что нецелесообразно в условиях реализации крупного промышленного процесса.

Наибольший интерес в наше время представляют различные составы катализаторов, а также промоторы и носители на которые нанесено основное действующее вещество. Все эти компоненты, а также метод приготовления катализатора влияют на его активность, хорошую продолжительность использования. Катализаторы обязательно должны обладать термической и механической прочностью, иметь развитую поверхность. Все эти свойства можно придать катализатору, изменяя его состав [17].

С точки зрения метода приготовления катализатора конверсии, существуют две основные технологии.

В основе первой технологии приготовления катализатора лежит принцип смешения растертых в пыль промотора и носителя. Активный элемент получают соосозданием в виде гидратов, для обеспечения

необходимой концентрации металла. Полученную смесь формуют, применяя экструзию или же таблетирование. Как правило, форма катализаторов имеет особое значение, так как увеличивает активную поверхность катализатора, поэтому полученной смеси придают форму цилиндрических многоугольников или колец. Полученный катализатор восстанавливают при температуре порядка 450 °С, для перевода соединений никеля в активную форму.

Другая технология получения катализаторов предполагает осуществление многократного пропитывания подготовленных форм из носителей, которые подвергают обработке активным элементом катализатора в смеси с промотирующими добавками. После этого полученный катализатор также проходит стадию восстановления.

Концентрация активного вещества в получаемых катализаторах может варьироваться в достаточно широких пределах – от 5 до 30 % и даже более.

Основной задачей с точки зрения изготовления катализатора является подбор содержания активного вещества в составе катализатора, при котором данный катализатор будет иметь наибольшую активность, а, следовательно, увеличивать степень превращения подаваемых реагентов.

В таблице 2 приведены результаты исследования влияния содержания никеля в монолитных катализаторах на степень превращения подаваемого природного газа при температуре конверсии равной 800 °С и времени эксплуатации 30 ч.

Таблица 2 – Сравнительная характеристика никелевых катализаторов

Содержание Ni, % масс.	Фазовый состав	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Размер активного элемента (Ni), нм	Конверсия метана, %
63	Ni, шпинель (MgAl ₂ O ₄), MgO	0,3	250	68
53	Ni, шпинель (MgAl ₂ O ₄), MgO	0,2	211	77

Продолжение таблицы 2

Содержание Ni, % масс.	Фазовый состав	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Размер активного элемента (Ni), нм	Конверсия метана, %
47	Ni, шпинель (MgAl ₂ O ₄), MgO, Al ₂ O ₃	0,5	182	92
38	Ni, шпинель (MgAl ₂ O ₄), MgO, Al ₂ O ₃	0,4	140	94

Из таблицы 2 четко прослеживается зависимость степени превращения от содержания активного элемента в составе катализатора, которая имеет тенденцию к увеличению степени превращения природного газа с уменьшением содержания никеля в катализаторе.

Как уже было сказано ранее, большое влияние на свойства катализатора имеет основа, на которую наносят активный состав. Эта основа называется носителем. Носитель должен защищать полученный катализатор от рекристаллизации, иметь пористую структуру, благодаря которой полученный катализатор будет иметь большую поверхность, а, следовательно, его действие будет эффективнее. Однако размеры пор должны быть сопоставимы с размерами частиц наносимого катализатора, иначе эффективность получаемого катализатора будет невелика.

Для никелевых катализаторов паровой конверсии используют носители из оксидов алюминия, магния, кремния, алюмосиликаты, а также смешанные структуры. Наиболее благоприятными для использования считаются системы на носителях из оксидов алюминия или магния, так как они обладают большей термической стойкостью в условиях синтеза.

Влияние основы катализатора на его каталитическую активность играет большую роль в процессе конверсии, поэтому в этой области проводится большое количество исследований, направленных на подбор оптимального носителя.

В таблице 3 приведена зависимость степени конверсии метана от выбранного носителя для никелевых катализаторов, приготовленных путем смешения, с концентрацией активного элемента 37 % [3].

Таблица 3 – Сравнительная характеристика носителей для никелевых катализаторов

Каталитическая система	Фазовый состав	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Размер активного элемента (Ni), нм	Конверсия метана, %
Ni/MgO	Ni, MgO	6,9	47	90,0
Ni/ZrO ₂	Ni, ZrO ₂	5,5	40	90,7
Ni/MgAl ₂ O ₄	Ni, шпинель (MgAl ₂ O ₄), MgO, Al ₂ O ₃	1,8	31	89,0
Ni/Al ₂ O ₃	Ni, Al ₂ O ₃	106,4	36	92,0

Как видно из приведенной таблицы, наибольшая степень превращения природного газа наблюдается у никелевого катализатора на основе из оксида алюминия. Это обуславливает достаточно широкую распространенность данного материала в качестве основы для катализаторов конверсии углеводородов.

Выводы: таким образом, исходя из проведенного анализа, было определено, что наибольшей каталитической активностью в реакции конверсии углеводородов водяным паром обладают никелевые катализаторы с концентрацией активного элемента не превышающей 50 %, нанесенные на основу из оксида алюминия.

3 Характеристика сырья и готовой продукции

В процессе паровой конверсии, в качестве исходного сырья используют различные углеводородные фракции, но основным сырьем, конечно же, является природный газ и попутные газы нефтяных месторождений, в составе которых чаще всего наиболее распространены метан и этан. Также процесс конверсии не обходится без таких вспомогательных ресурсов как перегретый водяной пар. Все эти три компонента являются сырьевой базой для данного синтеза.

Основное преимущество данного процесса, как уже было сказано ранее, заключается в распространенности и доступности всех вышеперечисленных видов сырья. Так, например, метан в составе природного газа, является одним из наиболее доступных видов углеводородов, так как его добыча в пределах нашей страны, очень хорошо развита. Так, только за 2020 год, в нашей стране добыча природного газа составила около 690 млрд. м³, и в будущем десятилетии, темпы добычи данного ресурса будут только увеличиваться [26].

Наиболее крупными месторождениями природного газа являются Заполярное, Уренгойское, Ямбургское и Боваренковское месторождения. Содержание метановой фракции в представленных месторождениях очень велико, и превышает величину в 87 %.

В составе попутных газов нефтедобычи, метан также представлен достаточно в высоких количествах. Его содержание в них, как правило, не превышает 70 %, зато в данных газах широко представлена этановая фракция, составляющая в некоторых месторождениях практически 20 % содержание.

На рисунке 4, представлена карта, отражающая основные месторождения газа и нефти в нашей стране.

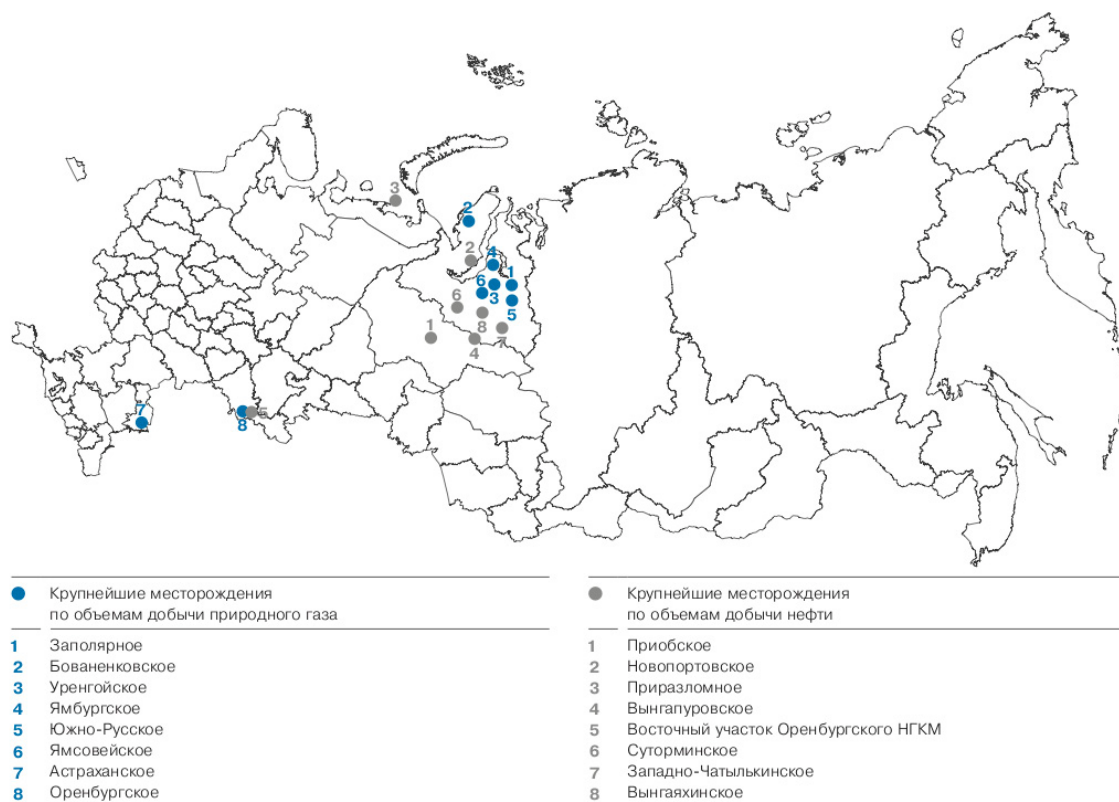


Рисунок 4 – Месторождения нефти и газа на территории России

Как видно, наиболее крупными месторождениями природного газа являются Заполярное, Уренгойское, Ямбургское и Боваренковское месторождения.

Сам по себе метан является бесцветным, трудно сжижаемым газом, который не имеет запаха и цвета. Метан весьма трудно растворяется в различного рода растворителях, особенно в полярных. С точки зрения опасности для человека, данный вид газа является токсичным ядом, который в первую очередь оказывает сильнейшее влияние на нервную систему человека, поэтому в работе с данным соединением, и другими углеводородами, обязательно необходимо соблюдение всех правил безопасности и использование средств индивидуальной защиты.

Наиболее жестко регламентируется содержание серы в природном газе. Суммарное количество меркаптанов в природном газе не должно превышать

0,030 мг/м³ газа, а содержание сероводорода не должно быть выше 0,02 мг/м³ [6],[7].

Основные физико-химические показатели метановой фракции приведены в таблице 4 [9].

Таблица 4 –Данные о физико-химических свойствах метана

Молярная масса, кг/кмоль	Температура конденсации газа, °С	Критическая температура газа, °С	Критическое давление газа, МПа	Предел взрывоопасной концентрации газа в смеси с воздухом, % об.
16,043	-161,2	82,0	4,35	4,7-15,5

Вторым основным компонентом конверсии является этан. Это соединение также как и метан является углеводородным газом без цвета и вкуса. Он относится к нейротоксическим ядам, поэтому является ядом для человеческого организма. С точки зрения ГОСТ, в этановой фракции осуществляется нормирование содержания сероводорода, которое не должно превышать 0,003 %. Также, жесткому нормированию подвергается содержание углекислого газа, содержание которого в очищенном этане марки А не должно превышать 0,025 % [8].

Основные физико-химические показатели этана представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Данные о физико-химических константах этана

Молярная масса, кг/кмоль	Температура конденсации газа, °С	Критическая температура газа, °С	Критическое давление газа, МПа	Предел взрывоопасной концентрации газа в смеси с воздухом, % (об.)
30,070	-88,5	32,1	4,77	3,2-15,1

Вспомогательным видом ресурса применимого в процессе паровой конверсии является вода, используемая в виде перегретого водяного пара. В общем, во всей химической промышленности данный вид ресурса широко распространен, и процессы водоподготовки, очистки являются наиболее важными на каждом крупном предприятии.

Основные физико-химические и термодинамические константы, воды представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Физико-химические константы воды

Молярная масса, кг/кмоль	Температура конденсации, °С	Критическая температура, °С	Критическое давление, МПа	Предел взрывоопасной концентрации в смеси с воздухом, % (об.)
18,0154	100,00	374	22,51	отсутствует

Исходя из приведенных выше данных, необходимо сделать вывод о том, что в ходе работы с представленными видами углеводородного сырья необходимо четкое следование нормам контроля и технике безопасности на производстве.

Целевым продуктом паровой конверсии углеводородов является синтез-газ. Как было сказано ранее, это смесь, состоящая из монооксида углерода и водорода. Данный вид сырья имеет широкое применение в органическом синтезе, в качестве универсального вида сырья.

Получаемый в ходе паровой конверсии углеводородов синтез-газ, может иметь различные соотношения водорода и оксида углерода, которые будут зависеть от вида конвертируемого углеводорода. Рассмотрим компоненты водяного газа по отдельности.

Монооксид углерода относят к токсичным газам без цвета и запаха, которые при смешении с воздухом взрываются. Он легче воздуха и трудно подвергается сжижению. Из-за токсического действия на организм человека,

предельно допустимая концентрация оксида углерода не должна превышать 19,5 мг/м³.

Токсичность данного газа заключается в том, что он, образуя связи с гемоглобином, блокирует процесс переноса кислорода в клетки и нарушает процесс из дыхания, вызывая гибель клеток. Из-за того, что газ бесцветный и не имеет запаха, отравление им происходит незаметно. По ТУ 6-02-07-101-86, монооксид углерода должен содержать менее 1,9 % примесей. Основные физико-химические константы для данного соединения при атмосферном давлении, приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Данные о физико-химических свойствах СО

Молярная масса, кг/кмоль	Температура конденсации, °С	Критическая температура, °С	Критическое давление, МПа	Предел взрывоопасной концентрации в смеси с воздухом, % (об.)
28,0101	-192,1	-140,23	3,499	12,5-73,5

Водород - второй компонент образующегося в ходе реакции синтез-газа. При нормальных условиях это бесцветный, взрывоопасный газ, не имеющий запаха. Данный газ широко применяется в химической промышленности, поэтому большое значение имеет его чистота. Так, водород, предназначенный для синтеза органических соединений должен содержать менее 0,07 % примесей, взятых по объему, что устанавливает весьма высокие требования к данному соединению, с точки зрения использования его в промышленном синтезе. Плотность данного газа при атмосферном давлении равна 0,091 кг/м³ [5]. Очень взрывоопасен в смеси с воздухом [10].

Данные об основных физико-химических константах водорода приведены в таблице 8.

Таблица 8 - Физико-химические константы водорода

Молярная масса, кг/кмоль	Температура конденсации, °С	Критическая температура, °С	Критическое давление, МПа	Предел взрывоопасной концентрации в смеси с воздухом, % (об.)
2,016	-252,7	-239,9	1,2568	4,5-75

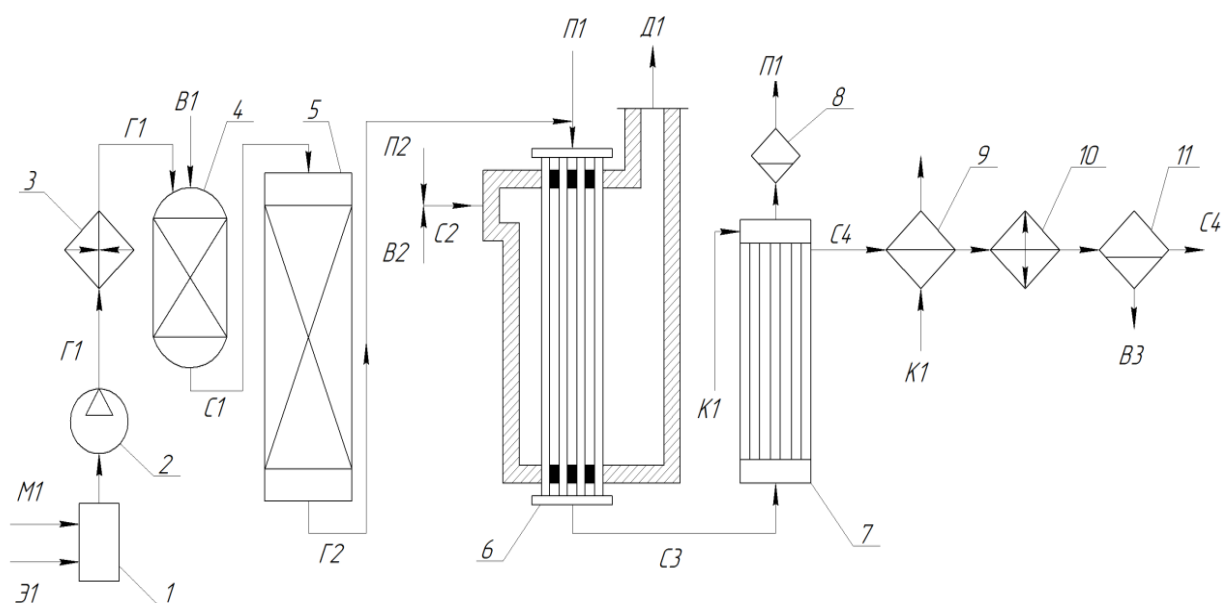
Выводы: исходя из приведенной характеристики основного используемого сырья, необходимо отметить, что наибольшее внимание в процессе подготовки реагентов должно уделяться процессам очистки углеводородного сырья. В основной технологической схеме процесса необходим блок очистки направленный на удаление серосодержащих соединений. Важность данного процесса заключается в первую очередь в том, что соединения серы являются каталитическими ядами для используемых катализаторов, и их наличие в конвертируемой смеси существенно снизит продолжительность службы предложенных никелевых катализаторов.

Также необходимо четкое соблюдение правил и норм техники безопасности на производстве, так как большинство из представленных соединений являются не только токсичными ядами, но и обладают взрывоопасностью в смеси с воздухом.

4 Технологическая часть

4.1 Описание технологической схемы

Для осуществления процесса паровой конверсии углеводородов используется представленная на рисунке 5 технологическая схема. С целью оптимизации процесса в данную схему был внесен узел смешения поступающих фракций газов.



1 – смеситель, 2 – турбокомпрессор, 3 – подогреватель природного газа, 4 – реактор гидрирования сернистых соединений, 5 – адсорбер, 6 – трубчатая печь, 7 – котел-утилизатор, 8 – паросборник, 9 – теплообменник, 10 – холодильник-конденсатор, 11 – сепаратор

Рисунок 5 – Схема получения синтез-газа паровой конверсией метана

Исходное сырье (метан-этановая фракция) пройдя смеситель 1, подается в турбокомпрессор 2, где происходит сжатие исходного газа под давлением порядка 1,5 МПа. Далее, газовая смесь поступает в подогреватель природного газа 3, в котором происходит нагрев смеси до температуры порядка 400 °С. При наличии в исходном газе таких сернистых соединений,

как меркаптаны, сероуглерод, необходимо произвести очистку газа. Этот процесс обусловлен тем, что никелевые катализаторы, используемые в процессе паровой конверсии чувствительны к сере, которая в свою очередь быстро отравляет катализатор, что приводит к снижению его сроков службы.

Сырье из подогревателя 3 направляется в реактор гидрирования сернистых соединений 4, где на молибден содержащем катализаторе происходит гидрирование серосодержащих соединений. Образовавшийся в результате сероводород в смеси с природным газом далее направляется в адсорбер 5, где на катализаторе из оксида цинка происходит отделение сероводорода от конвертируемого газа.

Полученный, очищенный газ, далее направляется в трубчатую печь 6, на входе в которую он смешивается с водяным паром. Полученная смесь поступает в конвективную часть печи, где подогревается и затем подвергается конверсии. Процесс протекает при температуре 800 °С, поэтому для поддержания необходимой температуры осуществляется сжигание природного газа в межтрубном пространстве печи.

Полученный синтез-газ далее поступает в котел-утилизатор 7, в котором происходит утилизация тепла после конверсии. Далее, сконвертированный газ охлаждается в теплообменнике 9 и холодильнике 10. Тепло после охлаждения газа в теплообменнике рециклом направляется в котел-утилизатор 7 для обогрева питательной воды.

Газовая смесь из холодильника 10 поступает в сепаратор 11, где происходит отделение не сконденсировавшихся паров жидкости. Полученный синтез-газ направляется на органический синтез.

Основная технологическая схема получения синтез-газа представлена в приложении А.

4.2 Материальный баланс паровой конверсии

Для проведения расчёта материального баланса, прежде всего, необходимо составить схему потоков, отражающую состав веществ, входящих и выходящих из реактора представленную на рисунке 6.

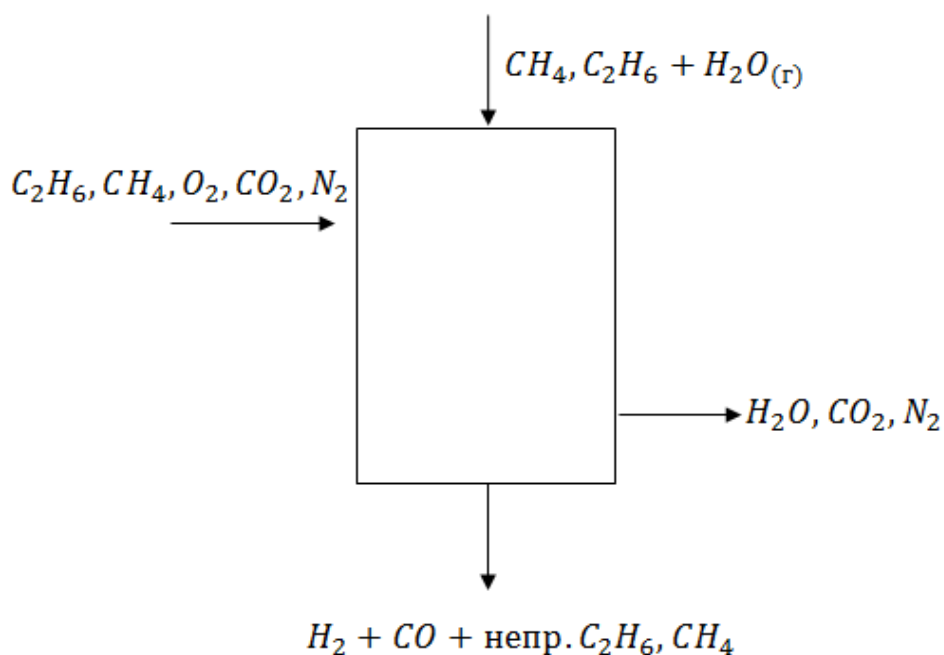


Рисунок 6 – Принципиальная схема потоков

Исходя из полученной схемы видно, что в основном процессе получения синтеза газа в приходе присутствует метан-этановая смесь и водяной пар, а в результате реакции образуется водород и монооксид углерода. Подача дополнительного тепла в печь, для осуществления нагрева конвертируемой смеси происходит за счет дополнительного сжигания метана. Для расчета материального баланса зададимся исходными данными.

Степень превращения по метану 92 %, объемное соотношение пар : исходный газ = 3,4. Производительность по метан-этановой фракции 500 тыс. тонн в год.

Смесь, идущая на конверсию, имеет состав, указанный в таблице 9.

Таблица 9 – Состав исходной смеси

Компонент	Содержание в % об.:
CH ₄	72,3
C ₂ H ₆	20,4
CO ₂	0,4
N ₂	6,9

Рассчитаем количество исходных веществ в подаваемой смеси. Для этого, примем, что суммарный объем исходной смеси равен 100 м³, и приведем наши исходные данные в единицы объема. Затем, для нахождения количества киломолей веществ, разделим полученные объемы на молярный объем равный 22,4 моль/л. Результаты вычислений внесем в таблицу 10.

Таблица 10 – Количественное содержание компонентов в исходной смеси

Компонент	Молярные массы в кг/кмоль	Содержание компонентов в % об.	Объем компонентов в м ³	Количество компонентов в кмоль	Количество компонентов в кг
CH ₄	16	72,3	72,3	3,228	51,648
C ₂ H ₆	30	20,4	20,4	0,911	27,330
CO ₂	44	0,4	0,4	0,018	0,792
N ₂	28	6,9	6,9	0,308	8,624
Итого		100	100	4,465	88,394

Далее, из объемного соотношения, количество пара необходимого для конверсии равно 340 м³.

Для перевода данных к необходимой подаче, рассчитаем коэффициент К. Для этого, предположим, что используемая установка непрерывного действия. Тогда получим:

$$1 \text{ год} = 365 \text{ дней} - 25 \text{ дней (нерабочих)} = 340 \text{ дней} = 8160 \text{ часов,}$$

$$500000000 \text{ кг/год} = 61274,51 \text{ кг/час.}$$

Исходная подача метан-этановой смеси 88,394 кг/час, а требуемая 61274,51 кг/час, следовательно, коэффициент пересчета К равен:

$$K = \frac{61274,51 \text{ кг}}{88,394 \text{ кг}} = 693,1976$$

Тогда, исходные компоненты с учетом коэффициента пересчета представим в таблице 11.

Таблица 11 – Исходная смесь для расчета материального баланса

Компонент	Количество компонентов в кмоль	Количество компонентов в кг	Содержание компонентов в % мас.
CH ₄	2237,642	35802,3	58,43
C ₂ H ₆	631,503	18945,1	30,92
CO ₂	12,478	549,0	0,90
N ₂	213,505	5978,1	9,75
Итого	3095,128	61274,5	100

Далее, исходя из заданного объемного соотношения, рассчитаем необходимое количество пара. Полученный результат внесем в таблицу 12.

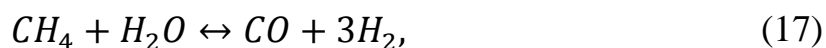
Таблица 12 – Исходная смесь с учетом подаваемого пара

Компонент	Количество компонентов в кмоль	Количество компонентов в кг	Содержание компонентов в % мас.
CH ₄	2237,642	35802,3	14,28
C ₂ H ₆	631,503	18945,1	7,56
CO ₂	12,478	549,0	0,22
N ₂	213,505	5978,1	2,39
H ₂ O	10522,046	189381,6	75,55
Итого	13617,174	250656,1	100

Исходя из степени превращения, рассчитаем, сколько метана прореагировало по основной реакции:

$$m(CH_4)_{\text{прор.}} = 0,92 \times 35802,3 \text{ кг} = 32938,12 \text{ кг.}$$

Тогда по основной реакции конверсии, на 32938,1 кг метана приходится:

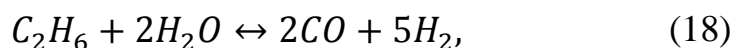


$$m(H_2O) = \frac{32938,12 \text{ кг} \times 18 \text{ кг/кмоль}}{16 \text{ кг/кмоль}} = 37055,39 \text{ кг,}$$

$$m(CO) = \frac{32938,12 \text{ кг} \times 28 \text{ кг/кмоль}}{16 \text{ кг/кмоль}} = 57641,71 \text{ кг,}$$

$$m(H_2) = \frac{32938,12 \text{ кг} \times 3 \times 2 \text{ кг/кмоль}}{16 \text{ кг/кмоль}} = 12351,80 \text{ кг.}$$

На 18945,1 кг C_2H_6 по побочной реакции:



$$m(C_2H_6)_{\text{прор.}} = 0,92 \times 18945,1 \text{ кг} = 17429,49 \text{ кг,}$$

$$m(H_2O) = \frac{17429,49 \text{ кг} \times 2 \times 18 \text{ кг/кмоль}}{30 \text{ кг/кмоль}} = 20915,39 \text{ кг,}$$

$$m(CO) = \frac{17429,49 \text{ кг} \times 2 \times 28 \text{ кг/кмоль}}{30 \text{ кг/кмоль}} = 32535,05 \text{ кг,}$$

$$m(H_2) = \frac{17429,49 \text{ кг} \times 5 \times 2 \text{ кг/кмоль}}{30 \text{ кг/кмоль}} = 5809,83 \text{ кг.}$$

Общая масса веществ, участвующих в конверсии метана и этана:

$$m(H_2O)_{\text{общ.}} = 37055,39 \text{ кг} + 20915,39 \text{ кг} = 57970,78 \text{ кг,}$$

$$m(CO)_{\text{общ.}} = 57641,71 \text{ кг} + 32535,05 \text{ кг} = 90176,76 \text{ кг,}$$

$$m(H_2)_{\text{общ.}} = 12351,80 \text{ кг} + 5809,83 \text{ кг} = 18161,63 \text{ кг.}$$

Массы непрореагировавших веществ:

$$m(CH_4)_{\text{непр.}} = 35802,3 \text{ кг} = 32938,12 \text{ кг} = 2864,18 \text{ кг,}$$

$$m(H_2O)_{\text{непр.}} = 189381,6 \text{ кг} - 57970,78 \text{ кг} = 131410,82 \text{ кг,}$$

$$m(C_2H_6)_{\text{непр.}} = 18945,1 \text{ кг} - 17429,49 \text{ кг} = 1515,61 \text{ кг.}$$

Таким образом, суммируя все полученные потоки, сформируем полный материальный баланс конверсии углеводородов. Полученный баланс представим в виде таблицы 13.

Таблица 13 – Материальный баланс конверсии исходной смеси

Приход			Расход		
Компонент	Количество компонентов в кг	Содержание компонентов в % мас.	Компонент	Количество компонентов в кг	Содержание компонентов в % мас.
CH ₄	35802,3	14,28	CH ₄	2864,18	1,14
C ₂ H ₆	18945,1	7,56	C ₂ H ₆	1515,61	0,60
CO ₂	549,0	0,22	CO ₂	549,0	0,22
N ₂	5978,1	2,39	N ₂	5978,1	2,38
H ₂ O	189381,6	75,55	H ₂ O	131410,82	52,43

Продолжение таблицы 13

Приход			Расход		
Компонент	Количество компонентов в кг	Содержание компонентов в % мас.	Компонент	Количество компонентов в кг	Содержание компонентов в % мас.
			СО	90176,76	35,98
			Н ₂	18161,63	7,25
Итого	250656,1	100	Итого	250656,1	100

Исходя из приведенного материального баланса процесса конверсии метан-этановой фракции с водяным паром, рассчитаем тепловой и энергетический балансы процесса.

4.3 Энергетический баланс процесса

Для расчета энергетического баланса, представим таблицу материального баланса в единицах объема в виде таблицы 14.

Таблица 14 – Данные материального баланса в единицах объема

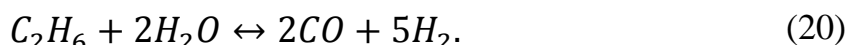
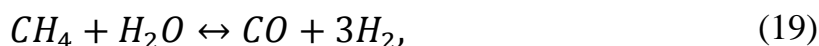
Приход				Расход			
Комп.	кг	кмоль	м ³	Комп.	кг	кмоль	м ³
СН ₄	35802,3	2237,644	50123,23	СН ₄	2864,18	179,011	4009,85
С ₂ Н ₆	18945,1	631,503	14145,67	С ₂ Н ₆	1515,61	50,520	1131,65
СО ₂	549,0	12,477	279,48	СО ₂	549,0	12,477	279,48
Н ₂	5978,1	213,504	4782,49	Н ₂	5978,1	213,504	4782,49
Н ₂ О	189381,6	10521,2	235674,88	Н ₂ О	131410,82	7300,601	163533,46
				СО	90176,76	3220,599	72141,42
				Н ₂	18161,63	9080,815	203410,26
Итого	250656,1	13616,328	305005,75	Итого	250656,1	20057,527	449288,61

Исходя из представленной таблицы материального баланса, найдем значения теплоемкости реагентов на входе в реактор (при $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$) и продуктов реакции на выходе из него (при $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$) и внесем их в таблицу 15.

Таблица 15 – значения молекулярной теплоемкости поданного и конвертированного газов

Приход		Расход	
Компонент	$C, \text{кДж/кмоль}\times^{\circ}\text{C}$	Компонент	$C, \text{кДж/кмоль}\times^{\circ}\text{C}$
CH_4	41,34	CH_4	62,92
C_2H_6	66,68	C_2H_6	109,04
CO_2	43,2	CO_2	48,5
N_2	29,6	N_2	30,8
H_2O	35,04	H_2O	37,5
		CO	31,2
		H_2	29,6

В процессе конверсии протекают следующие реакции:



Стандартные энтальпии образования веществ:

$$\Delta H_{\text{обр.}}(\text{CH}_4) = -74,85 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}(\text{C}_2\text{H}_6) = -84,67 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}(\text{CO}) = -110,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O}) = -241,84 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}(H_2) = 0 \text{ кДж/моль.}$$

Тепловой эффект реакций конверсии метана и этана:

$$\begin{aligned}\Delta H_p(C_2H_6) &= [2 \times (-110,5)] - [(-84,67) + 2 \times (-241,84)] = \\ &= 347,35 \text{ кДж/моль,}\end{aligned}$$

$$\Delta H_p(CH_4) = [1 \times (-110,5)] - [(-74,85) + (-241,84)] = 206,19 \text{ кДж/моль.}$$

Из расчетов теплового эффекта реакций видно, что все реакции эндотермичны, и для их осуществления необходим подвод дополнительного тепла. Рассчитаем суммарную энтальпию протекающих процессов:

$$\begin{aligned}\Delta H_p(C_2H_6) &= 347350 \text{ кДж/кмоль} \times (631,503 \text{ кмоль} - 50,520 \text{ кмоль}) = \\ &= 201804445 \text{ кДж,}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_p(CH_4) &= 206190 \text{ кДж/кмоль} \times (2237,644 \text{ кмоль} - 179,011 \text{ кмоль}) = \\ &= 424469538 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

$$\sum \Delta H_p = 626273983 \text{ кДж.}$$

Физическое тепло, вносимое реагентами, рассчитаем по формуле:

$$Q_{\Phi} = n \times C \times T, \quad (21)$$

$$Q_{\Phi}(C_2H_6) = 631,503 \text{ кмоль} \times 66,68 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times ^\circ\text{C}} \times 400 \text{ } ^\circ\text{C} = 16843448 \text{ кДж,}$$

$$\begin{aligned}Q_{\Phi}(CH_4) &= 2237,644 \text{ кмоль} \times 41,34 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times ^\circ\text{C}} \times 400 \text{ } ^\circ\text{C} = \\ &= 37001681,2 \text{ кДж,}\end{aligned}$$

$$Q_{\Phi}(CO_2) = 12,477 \text{ кмоль} \times 43,2 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times ^\circ\text{C}} \times 400 ^\circ\text{C} = 215602,56 \text{ кДж},$$

$$Q_{\Phi}(N_2) = 213,504 \text{ кмоль} \times 29,6 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times ^\circ\text{C}} \times 400 ^\circ\text{C} = 2527887,36 \text{ кДж},$$

$$Q_{\Phi}(H_2O) = 10521,2 \text{ кмоль} \times 35,04 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times ^\circ\text{C}} \times 400 ^\circ\text{C} =$$
$$= 147465139 \text{ кДж},$$

$$\sum Q_{\Phi p.} = 204053758 \text{ кДж}.$$

Физическое тепло, уносимое продуктами:

$$Q_{\Phi}(C_2H_6) = 50,520 \text{ кмоль} \times 109,04 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times ^\circ\text{C}} \times 800 ^\circ\text{C} =$$
$$= 4406960,64 \text{ кДж},$$

$$Q_{\Phi}(CH_4) = 179,011 \text{ кмоль} \times 62,92 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times ^\circ\text{C}} \times 800 ^\circ\text{C} = 9010697,7 \text{ кДж},$$

$$Q_{\Phi}(CO_2) = 12,477 \text{ кмоль} \times 48,5 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times ^\circ\text{C}} \times 800 ^\circ\text{C} = 484107,6 \text{ кДж},$$

$$Q_{\Phi}(N_2) = 213,504 \text{ кмоль} \times 30,8 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times ^\circ\text{C}} \times 800 ^\circ\text{C} = 5260738,56 \text{ кДж},$$

$$Q_{\Phi}(H_2O) = 7300,601 \text{ кмоль} \times 37,5 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times ^\circ\text{C}} \times 800 ^\circ\text{C} =$$
$$= 219018030 \text{ кДж},$$

$$Q_{\phi}(H_2) = 9080,815 \text{ кмоль} \times 29,6 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times ^\circ\text{C}} \times 800 ^\circ\text{C} =$$

$$= 215033699 \text{ кДж},$$

$$Q_{\phi}(CO) = 3220,599 \text{ кмоль} \times 31,2 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times ^\circ\text{C}} \times 800 ^\circ\text{C}$$

$$= 80386151 \text{ кДж},$$

$$\sum Q_{\phi.п.} = 533600385 \text{ кДж}.$$

Таким образом, все рассчитанные данные о количестве тепла вносимого реагентами в зону реакции, а также другие основные статьи входящие в тепловой баланс приведенного процесса необходимо отобразить в едином виде, для того чтобы определить количество тепла, которое необходимо подвести в зону данной реакции. Все рассчитанные данные внесем в таблицу 16.

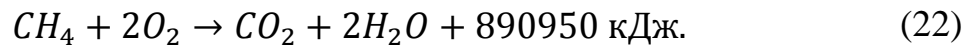
Таблица 16 – Тепловой баланс паровой конверсии

Приход		Расход	
Статья прихода	кДж	Статья расхода	кДж
$\sum Q_{\phi.p.}$	204053758	$\sum Q_{\phi.п.}$	533600385
		$\sum \Delta H_p.$	626273983
Итого	204053758	Итого	1159874368

Таким образом, исходя из таблицы 16, рассчитаем количество тепла, которое необходимо подвести в зону реакции:

$$1159874368 \text{ кДж} - 204053758 \text{ кДж} = 955820610 \text{ кДж}.$$

Для достижения заданной температуры, исходя из технико-экономических соображений, подвод дополнительного тепла осуществим за счет сжигания метана (x кмоль) по реакции:



Так как сжигается смесь метана с воздухом, то в ее составе находится и кислород и азот. На 1 кмоль кислорода приходится 3,76 кмоль азота. Значения теплоемкостей для веществ участвующих в процессе горения:

$$C_{CO_2} = 48,5 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times \text{°C}}$$

$$C_{H_2O} = 37,5 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times \text{°C}}$$

$$C_{N_2} = 30,8 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times \text{°C}}$$

Физическое тепло продуктов горения:

$$Q_{\Phi}(CO_2) = x \text{ кмоль} \times 48,5 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times \text{°C}} \times 800 \text{ °C} = 38800 \times x \text{ кДж,}$$

$$Q_{\Phi}(H_2O) = (2 \times x) \text{ кмоль} \times 37,5 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times \text{°C}} \times 800 \text{ °C} = 60000 \times x \text{ кДж,}$$

$$\begin{aligned} Q_{\Phi}(N_2) &= (2 \times 3,76 \times x) \text{ кмоль} \times 30,8 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times \text{°C}} \times 800 \text{ °C} = \\ &= 185292,8 \times x \text{ кДж,} \end{aligned}$$

$$\sum Q_{\Phi} = 284092,8 \text{ кДж.}$$

Следовательно, количество метана необходимое для подачи 955820610 кДж дополнительного тепла, равно:

$$\begin{aligned}x \times 890950 &= 955820610 + 284092,8 \times x \\x \times 890950 - 284092,8 \times x &= 955820610 \\606857,2 \times x &= 955820610 \\x &= 1575,0 \text{ кмоль.}\end{aligned}$$

Получаем, что для осуществления подвода дополнительного тепла в зону реакции необходимо сжечь 1575,0 кмоль или 25200 кг или 564480 м³ метана.

Уравнение теплового баланса для эндотермической реакции, с учетом подводимого в зону реакции тепла, получаемого за счет топочных газов в общем виде:

$$\sum Q_{\text{Ф.р.}} + Q_{\text{подв.}} = \sum Q_{\text{Ф.п.}} + \sum \Delta H_{\text{р.}} \quad (23)$$

Подставив все рассчитанные величины в (23), получим полный тепловой баланс:

$$204053758 \text{ кДж} + 955820610 \text{ кДж} = 533600385 \text{ кДж} + 626273983 \text{ кДж.}$$

Далее, полученные значения из основного уравнения теплового баланса переведем из кДж в кВт по формуле:

$$1 \text{ кВт} = \frac{1 \text{ кДж}}{3600} \quad (24)$$

Все полученные данные сведем в таблицу и представим энергетический баланс процесса паровой конверсии с учетом перевода в таблице 17.

Таблица 17 – Энергетический баланс паровой конверсии

Приход		Расход	
Статья прихода	кВт	Статья расхода	кВт
$\sum Q_{\text{Фр.}}$	56681,60	$\sum Q_{\text{Фп.}}$	148222,33
$Q_{\text{подв.}}$	265505,73	$\sum \Delta H_{\text{р.}}$	173965,00
Итого	322187,33	Итого	322187,33

Выводы: исходя из представленного энергетического баланса процесса видно, что количество энергии, которую необходимо подвести в зону реакции для осуществления эндотермической реакции равно 265505,73 кВт.

4.4 Конструктивный расчет основного аппарата

4.4.1 Расчет процесса горения газа

Для проведения расчета трубчатой печи примем за состав топочного газа, природный газ Уренгойского месторождения, Западной Сибири, который приведен в таблице 18.

Таблица 18 – Состав природного газа Уренгойского месторождения

Компонент	Содержание в % об.:
CH ₄	97,88
C ₂ H ₆	0,82
CO ₂	0,21
N ₂	1,09

Определим состав газа по элементам:

$$C = 12 \times \left(\frac{1 \times 97,88}{16} + \frac{1 \times 0,21}{44} + \frac{2 \times 0,82}{30} \right) = 74,12 \% \text{ масс.},$$

$$H = \left(\frac{4 \times 97,88}{16} \right) + \left(\frac{6 \times 0,82}{30} \right) = 24,63 \% \text{ масс.},$$

$$N = 14 \times \left(\frac{2 \times 1,09}{28} \right) = 1,09 \% \text{ масс.},$$

$$O = 16 \times \left(\frac{2 \times 0,21}{44} \right) = 0,15 \% \text{ масс.}$$

Полученные значения внесем в таблицу 19.

Таблица 19 – Элементный состав газа

Компонент	Условное обозначение	Содержание в % масс.
Углерод	C	74,12
Водород	H	24,63
Кислород	O	0,15
Азот	N	1,09

Исходя из данных таблицы 19, по уравнению (25), рассчитаем низшую теплотворную способность газа:

$$Q_p^H = (81 \times C + 246 \times H + 26 \times (S - O) - 6 \times W) \times 4,1868, \quad (25)$$

$$Q_p^H = (81 \times 74,12 + 246 \times 24,63 - 26 \times 0,15) \times 4,1868 = 50487,78 \text{ кДж/кг.}$$

Теоретически необходимое количество воздуха для сгорания килограмма газа будет равно:

$$L_0 = 0,115 \times C + 0,345 \times H + 0,043 \times (S - O), \quad (26)$$

$$L_0 = 0,115 \times 74,12 + 0,345 \times 24,63 - 0,043 \times 0,15 = 17,02 \frac{\text{кг}}{\text{кг}}$$

Тогда, количество воздуха, необходимое на практике, с учетом коэффициента избытка α равного 1,1 рассчитаем по формуле (27):

$$L = \alpha \times L_0, \quad (27)$$

$$L = 17,02 \times 1,1 = 18,72 \frac{\text{кг}}{\text{кг}}$$

При этом количество веществ образовавшихся при горении килограмма газа найдем по формуле (28):

$$G = 1 + (\alpha \times L_0), \quad (28)$$

$$G = 1 + 18,72 = 19,72 \frac{\text{кг}}{\text{кг}}$$

Масса веществ образующихся в процессе сгорания килограмма газа равна:

$$m_{H_2O} = 0,09 \times H = 0,09 \times 24,63 = 2,22 \frac{\text{кг}}{\text{кг}}$$

$$m_{CO_2} = 0,03667 \times C = 0,03667 \times 74,12 = 2,72 \frac{\text{кг}}{\text{кг}}$$

$$m_{N_2} = \alpha \times L_0 \times 0,768 = 1,1 \times 17,02 \times 0,768 = 14,38 \frac{\text{кг}}{\text{кг}}$$

$$m_{O_2} = L_0 \times (\alpha - 1) \times 0,232 = 17,02 \times (1,1 - 1) \times 0,232 = 0,40 \frac{\text{кг}}{\text{кг}}$$

Проверка:

$$14,38 + 0,39 + 2,22 + 2,27 = 19,72 = G$$

Необходимый объемный расход воздуха на килограмм сжигаемого газа равен:

$$V_o = (0,089 \times C) + (0,267 \times H) - (0,033 \times O), \quad (29)$$

$$V_o = (0,089 \times 74,12) + (0,267 \times 24,63) - (0,033 \times 0,15) = 13,73 \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$$

4.4.2 Тепловой баланс и КПД трубчатой печи

Уравнение теплового баланса трубчатой печи можно представить в виде уравнения (30):

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}}, \quad (30)$$

Тепло, которое расходуется в ходе процесса, равно сумме тепла теряемого в окружающую среду, тепла уходящего с дымовыми газами и тепла, которое идет на нагрев сырья:

$$Q_{\text{расх}} = q_{\text{пол}} + q_{\text{ух}} + q_{\text{пот}}, \quad (31)$$

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}} \approx Q_p^H. \quad (32)$$

Принимаем, что потери тепла в окружающую среду составляют 5 % от низшей теплотворной способности газа. Тогда получим:

$$q_{\text{пот}} = Q_p^H \times 0,05 = 50487,78 \times 0,05 = 2524,39 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

Определение температуры выходящих газов осуществляется по формуле (33):

$$t_{\text{yx}} = t_1 + \Delta t = t_1 + (100 \div 150), \quad (33)$$

При t_1 равной $400\text{ }^\circ\text{C}$ примем, что разность температур теплоносителей на входе углеводородного газа в змеевик конвекционной камеры Δt равна $110\text{ }^\circ\text{C}$. Тогда получим:

$$t_{yx} = 400 + 110 = 510\text{ }^\circ\text{C} = 783\text{ K}$$

Тепло, уходящее с дымовыми газами, рассчитаем по формуле (34):

$$q_{yx} = (T - 273) \times (m_{CO_2} \times C_{CO_2} + m_{H_2O} \times C_{H_2O} + m_{N_2} \times C_{N_2} + m_{O_2} \times C_{O_2}). \quad (34)$$

Значения теплоемкостей продуктов горения топлива при температуре $510\text{ }^\circ\text{C}$ приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Средние массовые теплоемкости продуктов горения

Вещество	Средняя массовая теплоёмкость в кДж/кг·К
CO ₂	0,9999
H ₂ O	1,9650
O ₂	0,9737
N ₂	1,0540

Исходя из представленных данных о массовых теплоемкостях, получаем, что при данной температуре, количество тепла уходящего с дымовыми газами будет равно:

$$q_{yx} = (783 - 273) \times (2,72 \times 0,9999 + 2,22 \times 1,9650 + 0,40 \times 0,9737 + 14,38 \times 1,0540) = 11540,29 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

Полезное тепло, идущее на нагрев сырья, будет равно:

$$q_{\text{пол}} = 50487,78 - 11540,29 - 2524,39 = 36423,1 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

Рассчитаем коэффициент полезного действия трубчатой печи по формуле (35):

$$\eta = \frac{q_{\text{пол}}}{Q_p^H} = \frac{36423,1}{50487,78} = 0,72 = 72 \% \quad (35)$$

Для осуществления подбора типовой печи по каталогу, необходимо рассчитать полную тепловую нагрузку на печь, исходя из производительности печи по сырью.

Полезная тепловая нагрузка на печь, с учетом температур сырья на входе и на выходе из печи, и с учетом энтальпий паровой и жидких фаз [13], а также с учетом производительности по сырью равной 250656,1 кг/ч будет равна:

$$Q_{\text{пол}} = 250656,1 \times 0,5 \times 850 + (1 - 0,5) \times 710 - 345 = 106529028 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 106,5 \times 10^6 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

Тогда полная нагрузка на печь, с учетом КПД будет равна:

$$Q_T = \frac{106529028}{0,72} = 147956983 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 148 \times 10^6 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 41,10 \text{ МВт.}$$

Масса топлива, расходующегося в час, будет равна:

$$B = \frac{Q_{\text{пол}}}{\eta \times Q_p^H} = \frac{106529028}{0,72 \times 50487,78} = 2930,55 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Исходя из рассчитанной полной тепловой нагрузки на печь, исходя из данных каталога [14], подберем печь типовой конструкции. Так как, полная нагрузка составляет 41,10 МВт, и печь предназначена для работы с нагревом нефтяного сырья то, подбираем двухкамерную печь со свободным вертикальным факелом типа ГС2.

Основные технико-конструкционные характеристики данной печи представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Технические характеристики трубчатой печи ГС2

Показатель	Значение
Радиантные трубы: поверхность нагрева, м ² рабочая длина, м	1650 21
Тепловая производительность, МВт (Гкал/ч)	51
Среднедопускаемая тепловая напряженность радиантных труб, кВт/м ² (Мкал/м ² ·ч)	29,0 (25)
Габаритные размеры (с площадками обслуживания), м: длина ширина высота	27,36 15,2 25
Масса, т: металла печи (без змеевика) футеровки	250 400

Таким образом, исходя из данных приведенных в таблице 21 был сделан конструктивный чертеж трубчатой печи ГС2 с учетом основных габаритных размеров, который представлен в приложении Б.

4.4.3 Упрощенный расчет камеры радиации

Далее, для расчёта камеры радиации необходимо произвести расчет температуры продуктов сгорания и фактической теплонапряженности труб радиантной камеры.

Для нахождения температуры продуктов сгорания, воспользуемся

методом итераций и уравнением (36):

$$T_{\Pi} = 100 \times \sqrt[4]{\frac{1}{\Psi} \times \left(\frac{1}{C_s} \times \frac{H_p}{H_s} \times (q_p - q_{рк}) + \left(\frac{\theta}{100} \right)^4 \right)}, \quad (36)$$

где q_p и $q_{рк}$ – теплonaпряженность поверхности радиантных труб (фактическая) и приходящаяся на долю свободной конвекции, ккал/м²·ч;

H_p – поверхность нагрева радиантных труб, м; H_p/H_s – отношение поверхностей, зависящее от типа печи, от вида и способа сжигания топлива; принимаем $H_p/H_s = 3,3$ [23];

θ – средняя температура наружной стенки радиантных труб, К;

Ψ – коэффициент, для топок со свободным факелом $\Psi = 1,2$ [12];

$C_s = 5,67$ ккал/м²·ч·К – коэффициент лучеиспускания абсолютно черного тела.

Метод итераций заключается в том, что необходимо задаться температурой сгорания в интервале от 1000 до 1300 К, и при данной температуре определить все величины, входящие в уравнение (36). После чего рассчитывают T_{Π} и сравнивают с заданной. Если данные величины совпадут с достаточной точностью, то расчет признается верным.

Итак, для первой итерации принимаем, что температура T_{Π} равна 1000 К.

Найдем количество тепла, поглощенное трубами радиантной секции по формуле (37):

$$Q_p = B \times (Q_p^H \times \eta_m - H_{t_n}) \quad (37)$$

где B — расход топлива, кг/ч;

Q_p^H — теплотворная способность топлива, кДж/кг;

η_m — коэффициент полезного действия топки;

H_{t_n} — энтальпия продуктов сгорания 1 кг топлива, кДж/кг.

Энтальпию продуктов сгорания определим по формуле (38):

$$H_{t_n} = (T - 273) \times (m_{CO_2} \times C_{CO_2} + m_{H_2O} \times C_{H_2O} + m_{N_2} \times C_{N_2} + m_{O_2} \times C_{O_2}). \quad (38)$$

Значения среднемассовых теплоемкостей продуктов сгорания представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Теплоемкости продуктов сгорания при 1000 К

Компонент	Средняя массовая теплоёмкость в кДж/кг×К
CO ₂	1,06964
H ₂ O	2,05094
O ₂	1,00775
N ₂	1,08052

Тогда получаем:

$$H_{t_n} = (1000 - 273) \times (2,72 \times 1,06964 + 2,22 \times 2,05094 + 14,38 \times 1,08052 + 0,40 \times 1,00775) = 17014,33 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}.$$

Определим максимальную температуру сгорания по формуле (39):

$$T_{\max} = T_0 + \frac{Q_p^H \cdot \eta_m}{\sum m_i \cdot C_i}, \quad (39)$$

где T_0 – приведенная температура продуктов сгорания; $T_0 = 313$ К [31];

$\eta_m = 0,96$ – КПД топки [12].

Получаем:

$$T_{\max} = 313 + \frac{50487,78 \times 0,96}{23,4035} = 2383,98 \text{ К}.$$

Среднемассовые теплоемкости продуктов сгорания при максимальной температуре сгорания приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Теплоемкости продуктов сгорания при T_{max}

Компонент	Средняя массовая теплоёмкость в кДж/кг×К
CO ₂	1,240857
H ₂ O	2,468971
O ₂	1,104621
N ₂	1,197490

Значение энтальпии продуктов сгорания при максимальной температуре будет равно:

$$H_{t_{max}} = (2383,98 - 273) \times (2,72 \times 1,240857 + 2,22 \times 2,468971 + 14,38 \times 1,197490 + 0,40 \times 1,104621) = 55978,97 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}.$$

Энтальпия продуктов сгорания при T_{yx} будет равна q_{yx} , то есть 11540,29 кДж/кг.

Определим коэффициент прямой отдачи тепла по формуле (40):

$$\mu = \frac{H_{t_{max}} \times \eta_m - H_{t_n}}{H_{t_{max}} \times \eta_m - q_{yx}}. \quad (40)$$

Получаем:

$$\mu = \frac{55978,97 \times 0,96 - 17014,33}{55978,97 \times 0,96 - 11540,29} = 0,8703.$$

Рассчитаем фактическую напряженность труб радиантной секции по формуле (41):

$$q_p = \frac{Q_{пол}}{H_p} \times \mu, \quad (41)$$

$$q_p = \frac{106529028/4,1868}{1650} \times 0,8703 = 13420,56 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}).$$

Температура наружной стенки экрана определяется по формуле (42):

$$\theta_{\text{ст}} = t_{\text{ср}} + 273 + \frac{q_p}{\alpha_2} + \frac{q_p \times \delta}{\lambda} + \frac{q_p \times \delta_{\text{зол}}}{\lambda_{\text{зол}}}, \quad (42)$$

где $\alpha_2 = 600 \div 1000 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{К})$ – коэффициент теплоотдачи от стенки к нагреваемому продукту; принимаем $\alpha_2 = 800 \text{ ккал}/\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{К}$;

δ – толщина стенки трубы, $\delta = 0,008 \text{ м}$ [12];

$\lambda = 30 \text{ ккал}/\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{К}$ – коэффициент теплопроводности стенки трубы;

$\delta_{\text{зол.}}/\lambda_{\text{зол.}}$ – отношение толщины к коэффициенту теплопроводности зольных отложений; для газообразных топлив $\delta_{\text{зол.}}/\lambda_{\text{зол.}} = 0 \text{ м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{К}/\text{ккал}$ – для газообразных топлив [12].

Средняя температура равна:

$$t_{\text{ср}} = \frac{t_1 + t_2}{2} = \frac{400 + 800}{2} = 400 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Тогда получаем:

$$\theta = 400 + 273 + \frac{13420,56}{800} + \frac{13420,56 \times 0,008}{30} + 13420,56 \times 0 = 693,4 \text{ К}.$$

Тепловая напряженность, приходящаяся на долю свободной конвекции, рассчитывается по формуле (43):

$$q_{\text{р.к.}} = 1,8 \cdot \sqrt[4]{(T_n - \theta)} \cdot (T_n - \theta), \quad (43)$$

$$q_{\text{р.к.}} = 1,8 \times \sqrt[4]{1000 - 693,4} \times (1000 - 693,4) = 2309,3 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \times \text{ч}}.$$

Таким образом, температура продуктов сгорания равна:

$$T_n = \sqrt[4]{\frac{1}{1,2} \times \left[\frac{1}{5,67} \times 3,3 \times (13420,56 - 2309,3) + \left(\frac{693,4}{100} \right)^4 \right]} \times 100 =$$
$$= 924,83 \text{ К.}$$

Также, аналогично были рассчитаны значения T_n при 1150 и при 1300 К:

$$T_n(1150) = 879,14 \text{ К,}$$

$$T_n(1300) = 848,37 \text{ К.}$$

Следовательно, наибольшей сходимостью обладает $T_n = 924,83 \text{ К}$.

Рассчитаем количество тепла, переданное продукту в радиантной камере по формуле (44):

$$Q_p = (Q_p^H \cdot \eta_m - q_{t_n}) \cdot B, \quad (44)$$

$$Q_p = (50487,78 \times 0,96 - 20115) \times 2930,55 = 83090671,9 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} \approx$$
$$\approx 83,1 \times 10^6 \text{ кДж/ч.}$$

4.4.4 Расчет камеры конвекции

Основным расчетом в камере конвекции является расчет поверхности конвекционных труб по формуле (45):

$$H_k = \frac{Q_k}{K \times \Delta t_{cp}}, \quad (45)$$

где Q_k – количество тепла, воспринимаемого конвекционными трубами;

K – коэффициент теплопередачи от дымовых газов к сырью;

Δt_{cp} – средняя разность температур.

$$Q_k = Q_{\text{пол}} - Q_p, \quad (46)$$

Откуда:

$$Q_k = 106529028 - 83090671,9 = 23438356,1 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 6510654,47 \text{ Вт.}$$

Далее определим коэффициент теплопередачи от дымовых газов к сырью по формуле (47):

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}}, \quad (47)$$

где α_1 — коэффициент теплоотдачи от газов к стенке трубы, Вт/(м²·К);

α_2 — коэффициент теплоотдачи от стенки трубы к нагреваемому потоку, Вт/(м²·К);

δ и λ соответственно — толщина стенки трубы, в метрах и коэффициент теплопроводности материала труб, Вт/(м·К).

Определим коэффициент теплоотдачи α_1 по формуле (48):

$$\alpha_1 = 1,1 \times (\alpha_k + \alpha_p). \quad (48)$$

Коэффициент теплоотдачи α_p можно рассчитать по формуле (49):

$$\alpha_p = 0,0256 \times t_{\text{ср}} - 2,33. \quad (49)$$

Средняя температура дыма определяется по формуле (50):

$$t_{\text{ср}} = \frac{T_{\text{п}} - T_{\text{yx}}}{2,3 \times \lg \frac{T_{\text{п}}}{T_{\text{yx}}}}, \quad (50)$$

$$t_{cp} = \frac{651,83 - 400}{2,3 \cdot \lg \frac{651,83}{400}} = 516,29 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Тогда получаем:

$$\alpha_p = (0,0256 \times 516,29) - 2,33 = 10,89 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \times \text{ } ^\circ\text{C}}.$$

$$\alpha_1 = 1,1 \times (8,10 + 10,89) = 20,89 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \times \text{ } ^\circ\text{C})$$

Получаем, что $\alpha_1 < 80 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \times \text{ } ^\circ\text{C})$, что соответствует значению газообразного сырья в современных трубчатых печах. В данном случае, получаем, что коэффициент теплопередачи фактически равен коэффициенту теплоотдачи, из чего следует, что $K = \alpha_1 = 20,89 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \times \text{ } ^\circ\text{C})$.

Тогда поверхность конвекционных труб будет равна:

$$H_k = \frac{6510654,47}{20,89 \times (516,29 + 273)} = 394,87 \text{ м}^2.$$

Вывод: по результатам конструктивного расчета был осуществлен выбор трубчатой печи типа ГС2, со свободным факелом, предназначенной для паровой конверсии углеводородного сырья.

Заключение

В условиях стремительно меняющегося количества топливных запасов, которые имеют тенденцию к истощению, ученые и промышленные потребители ищут новые способы и альтернативы для решения надвигающейся проблемы.

Одним из таких решений становится, в том числе и процесс получения синтетического топлива, в котором синтез-газ является базовым сырьём. Поэтому исследование данного процесса, его совершенствование и поиск новых технологических решений связанных с методами получения данного вида сырья являются актуальными и вызывают интерес ученых по всему миру.

В данной работе проведен анализ процессов протекающих при применении технологии паровой конверсии углеводородов для получения синтез газа. С учетом установленной производительности был рассчитан процесс конверсии метан-этановой фракции и подобран основной аппарат процесса.

Для технологической схемы процесса паровой конверсии был разработан узел смешения газов, необходимый для создания однородной газовой смеси.

Предложены никель содержащие катализаторы процесса с различным содержанием основного активного элемента на различных носителях. На основе проведенного сравнительного анализа был рассчитан материальный и энергетический балансы процесса конверсии для катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, который в условиях реакции обеспечивает степень превращения исходного сырья равную 92 %.

По результатам конструктивного расчета был осуществлен выбор трубчатой печи типа ГС2, со свободным факелом, предназначенной для паровой конверсии углеводородного сырья.

Список используемой литературы

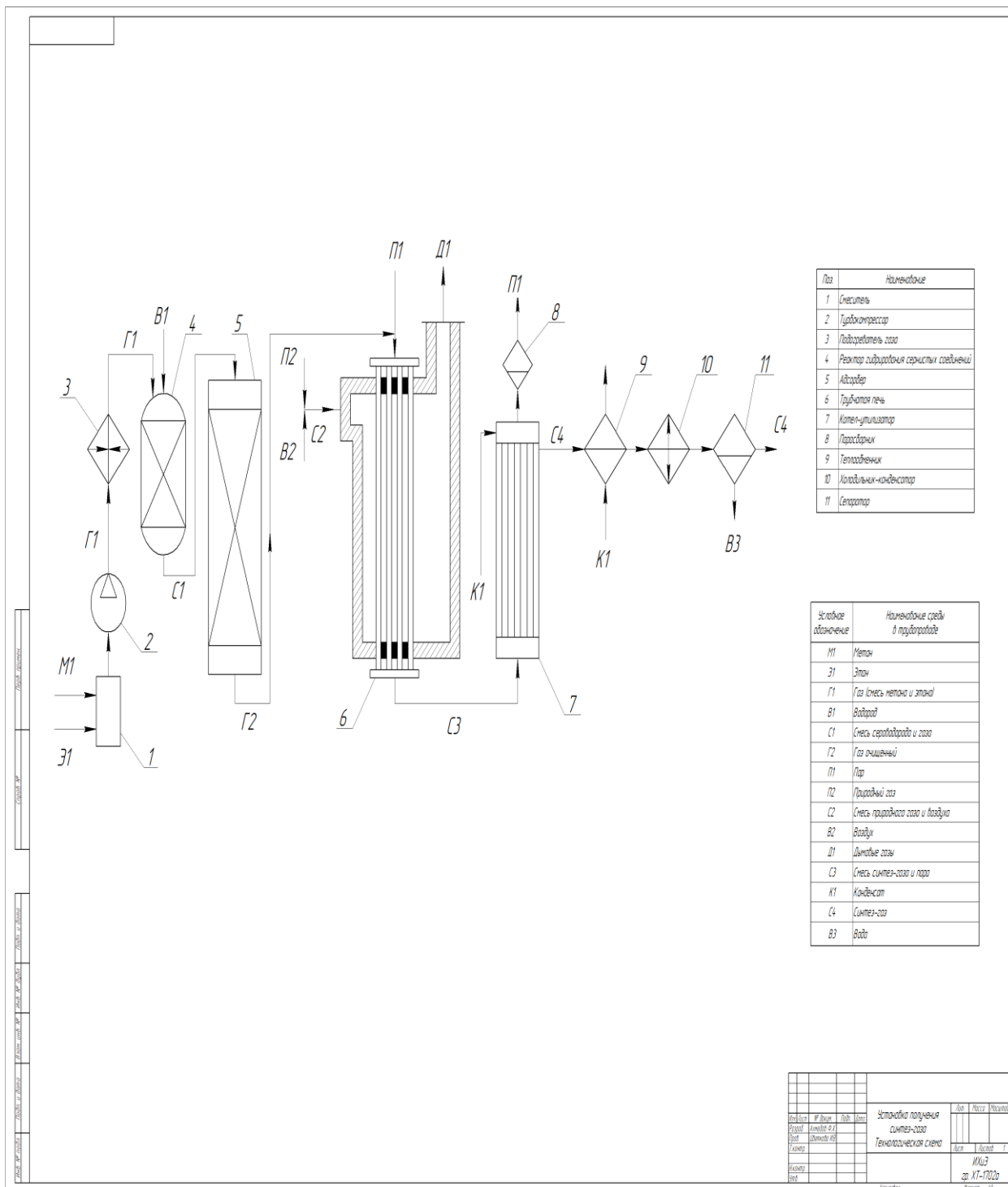
1. Азизов Б. С., Каримов Э. Х., Мирпочаев Х. А., Сайдалиев Ф. У., Сафиев Х., Усманов Р. Получение синтез-газа из угля Фан-Ягнобского месторождения. 2012. 5-7 с.
2. Апельбаум Л. О., Хоменко А. А. Кинетика реакции метана с водяным паром и обратной реакции гидрогенизации окиси углерода на поверхности никеля // Кинетика и катализ. 1971. Т. XII. Вып. 2. 419-427 с.
3. Галанов С. И., Голещихина А. А., Жердаева А. В., Сидорова О. И. Никель содержащие системы в реакции парциального окисления углеводородов. 2014. 115-120 с.
4. Гелетуха Г. Г., Железная Т. А. Обзор технологий газификации биомассы. 1998. 21-24 с.
5. ГОСТ 3022-80. Водород технический. Технические условия. - М.: Издательство стандартов. 1980. 2-10 с.
6. ГОСТ 31369-2008. Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава. - М.: Издательство стандартов. 2012. 4-11 с.
7. ГОСТ 31371.1-2020. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. - М.: Издательство стандартов. 2021. 9-12 с.
8. ГОСТ 8.586.5-2005. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерение расхода и количества жидкостей и газов с помощью стандартных сужающих устройств. - М.: Издательство стандартов. 2009. 7-12 с.
9. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. - М.: Издательство стандартов. 1978. 4-10 с.

10. ГОСТ 12.1.011-78 (СТ СЭВ 2775-80). Система стандартов безопасности труда. Смеси взрывоопасные. Классификация и методы испытаний. - М.: Издательство стандартов. 1978. 2-5 с.
11. Елизаров В. И., Садыков А. В., Смолин Н. Г. Решение внутренней задачи конверсии природного газа в трубчатой печи // Вестник Казанского технологического университета. 2009. 3 с.
12. Зиганшин Г. К. Технологический расчет трубчатой печи на ЭВМ: Методические указания к лабораторным и практическим занятиям, курсовому и дипломному проектированию. – Уфа: УГНТУ 1997.40-67 с.
13. Кагерманов С. М., Кузнецов А. А., Судаков Е. Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. - Л.: Химия. 1974. 159-160, 332-335 с.
14. Казеннов А. А., Мешков В. И., Филатов Г.В., Ханин Ю. Д. Трубчатые печи. Каталог. – Москва: Цинтихимнефтемаш. 1998. 3-10 с.
15. Кутепов А. М. Общая химическая технология: учебник для вузов / М.Г. Беренгартен, Т.И. Бондарева, А.М. Кутепов, - 3-е изд., перераб.– М.: Академкнига. 2005. 434 с.
16. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия. 1988. 83-88 с.
17. Лейбуш А. Г., Семенов В. П. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов. / А. Г. Лейбуш. - М.: Химия. 1971. 48-59 с.
18. Мифтахов М. Н., Тазмеев А. Х., Фридланд С. В. Получение синтез-газа плазмохимической переработкой полимерных отходов // Вестник Казанского технологического университета. 2006. 5-8 с.
19. Патент РФ 2638853, МПК С07С 1/00 от 28.02.2017. Блок конверсии синтез-газа. (дата обращения: 17.01.2021).

20. Патент РФ 2664063, МПК C01B 3/38 от 08.08.2017. Способ переработки природного/попутного газа в синтез-газ автотермическим риформингом. (дата обращения: 17.01.2021).
21. Патент РФ 2433950, МПК C01B 3/38 от 21.04.2010. Способ получения синтез-газа. (дата обращения: 17.01.2021).
22. Прокопенко А. Н., Смирнов А. А. Кинетика конверсии метана с водяным паром на керметном никельсодержащем катализаторе // Известия СПбГТИ(ТУ). 2010. 17-21 с.
23. Эмирджанов Р. Т. Основы технологических расчетов в нефтепереработке и нефтехимии: Учеб. пособие для вузов. – М.: Химия. 1989. 114-116 с.
24. Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза. - М.: Химия. 1981. 373-378 с.
25. Alves R., Giudici R., Roseno K., Schmal M. Syngas Production Using Natural Gas from the Environmental Point of View. 2017 7-10 p.
26. Bessel V., Kutcherov V., Lopatin A., Morgunova M. Russian natural gas exports: An analysis of challenges and opportunities. 2020. 4-7 p.
27. Bokhoven J. A., Duarte R. B., Krumeich F. Structure, activity, and stability of atomically dispersed Rh in methane steam reforming. 2014. 8-12 p.
28. Dagle R. A., Dagle V. L., Deshmane C. A., Kovarik L., Lopez J. S., Wegeng R. S. Methane and ethane steam reforming over MgAl₂O₄-supported Rh and Ir catalysts: catalytic implications for natural gas reforming application // Catalysis Today. 2019. 2-6 p.
29. El-Naas M., Nakoua M. GTL feed by catalytic oxidation of methane in plate reactor. 2009. 4-6 p.
30. Glasser D., Hildebrandt D., Liu X., Masuku M. Recent advances in understanding the Fischer–Tropsch synthesis (FTS) reaction. 2012. 289–295 p.
31. Nikolaidis P., Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes. 2014. 4-12 p.

Приложение А

Технологическая схема получения синтез-газа



Приложение Б

Конструкция трубчатой печи ГС2

