

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 стадии риформинга природного газа крупнотоннажных агрегатов
синтеза метанола

Студент

И.П. Солоднев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

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

Тольятти 2021

Аннотация

Целью выпускной квалификационной работы является оптимизация стадии риформинга природного газа агрегата синтеза метанола, позволяющая равномерно распределить поток газа по всему объему реакционной трубы, снизить содержание метана в конвертированном газе, снизить риск перегрева трубы и увеличить срок эксплуатации катализатора.

В работе рассмотрены теоретические данные о способах проведения риформинга природного газа в синтез-газ, технология риформинга газа агрегатов метанола ООО «Томет», а также проведен сравнительный анализ характеристик катализаторов риформинга природного газа фирмы Katalco и НИАП-03-01Ш.

В исследовательской части рассматриваются возможные способы оптимизации работы трубчатой печи, предлагается замена катализатора цилиндрической формы на катализатор шарообразной формы

Расчетная часть работы включает в себя расчеты материального и теплового балансов процесса, гидравлический расчет реакционной зоны печи риформинга

Выпускная квалификационная работа состоит из пояснительной записки на 49 страницах, введения, литературного обзора, включает 16 рисунков, 9 таблиц, исследовательскую часть, литературный список из 32 ссылок, включая 18 иностранных источников.

Abstract

This graduation project is devoted to optimization of the stage of natural gas reforming in the production of methanol based on «Tommet» LLC.

The graduation work may be divided into several logically connected parts which are theoretical information on the methods of reforming natural gas into synthesis gas, the technology of reforming gas of methanol aggregates , as well as a comparative analysis of the characteristics of natural gas reforming catalysts, the research part, which describes possible options for optimizing the operation of a tube furnace, and the calculation part, which contains calculations of the material and thermal balances, hydraulic calculation of the reaction zone of the reforming furnace.

The method of modernization proposed in this graduation project has a large number of advantages such as reducing the temperature of the pipe wall and eliminating the formation of zones of overheating of the reaction mass due to stream-line form of the catalyst grains, increasing the service life of the reaction pipes by reducing the temperature, reducing the methanol content in the mixture, increasing the service life of the catalyst due to its stream-lined shape and high mechanical strength. In general, the results obtained indicate that this modernization should be taken into account and carefully considered by the chemists-technologists of the "Tommet" LLC.

The graduation project consists of an explanatory note on 49 pages, an introduction, a literary review, including 16 figures, 9 tables, the list of 32 references including 18 foreign sources.

Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор	7
1.1 Физико-химические основы процесса каталитического риформинга природного газа	8
1.2 Технология каталитического риформинга природного газа на агрегатах метанола ООО «Томет».....	11
1.3 Особенности выбора каталитической системы	12
2 Исследовательская часть	17
2.1 Причины износа реакционных труб печи риформинга	17
2.2 Возможные способы оптимизации работы трубчатой печи	24
3 Расчетная часть.....	33
3.1 Материальный баланс печи риформинга природного газа	33
3.2 Тепловой баланс процесса	38
3.3 Гидравлический расчет реакционной зоны печи риформинга	41
Заключение	44
Список используемой литературы	46
Приложение А	50

Введение

Синтез-газом принято называть смесь оксида углерода и водорода. Его можно получать из различных видов сырья. Первоначально его получали из угля. В настоящее время синтез-газ получают преимущественно из углеводородного сырья: природного газа (метана), попутных и нефтезаводских газов, бензина и мазута.

Основной метод производства синтез-газа – каталитическая конверсия углеводородного сырья водяным паром при высоких температурах.

Различают три разновидности каталитической конверсии углеводородов: конверсия водяным паром (получение чистого водорода из лёгких углеводородов), смесью водяного пара с диоксидом углерода и смесью водяного пара с кислородом (парокислородная конверсия).

Одно из направлений переработки газового углеводородного сырья – производство метанола, являющегося одним из важнейших крупнотоннажных продуктов органического синтеза, на основе которого базируется производство целой гаммы химических соединений – формальдегида, уксусной кислоты, диметилтерефталата, метилметакрилата и других важных продуктов химической индустрии. Метанол, или метиловый спирт, является простейшим спиртом, представляющим собой бесцветную жидкость с характерным запахом. Для синтеза метанола можно применять практически любой газ, содержащий водород и оксиды углерода. Исходный газ может быть получен из любого вида сырья, содержащего углеводороды и углерод, однако состав газа необходимо корректировать. В настоящее время он считается одним из наиболее полезных химических соединений. Фактически, он является одним из наиболее перспективных строительных блоков для получения более сложных химических структур

В настоящее время 100% метанола получают из синтез-газа.

Целью бакалаврской работы является оптимизация стадии риформинга природного газа агрегатов метанола.

В связи с поставленной целью в работе должны быть решены следующие задачи:

- Изучить физико-химические основы процесса каталитического риформинга природного газа, механизм процесса и особенности выбора каталитических систем;
- Привести описание технологической схемы стадии паро-углекислотного риформинга природного газа производства метанола на установке ООО «Томет»;
- Рассмотреть недостатки существующей технологии и возможности модернизации процесса;
- Выбрать способ оптимизации существующей технологии;
- Произвести технологической расчеты на основании выбранного способа модернизации.

1 Литературный обзор

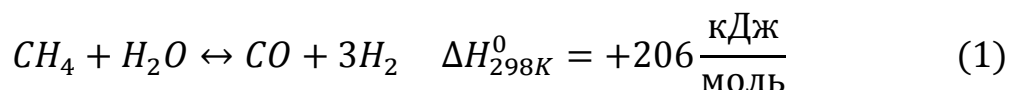
Термин «синтез-газ» используется для описания смеси, содержащей водород и окиси углерода, а также примеси диоксида углерода и метана. В промышленности синтез-газ получают из природного, однако существует возможность его получения из отходящих газов нефтеперерабатывающих заводов, нефти, тяжелых углеводородов, а также из угля. Выбор конкретного вида сырья зависит от стоимости и доступности сырья, а также от дальнейшего использования синтез-газа.

Основные направления использования синтез-газа:

- в производстве аммиака/карбамида;
- нефтепереработке;
- синтезе метанола и его производных;
- синтезе жидких углеводородов с помощью процессов Фишера-Тропша;
- другие «второстепенные» области применения, такие как восстановление железных руд, производство тонкой химии, электронная промышленность, стекольная промышленность [24].

Производство синтез-газа из метана - важный процесс преобразования природного газа, одного из наиболее распространенных и экологически чистых видов ископаемого топлива, в высококачественные жидкие продукты с высокой стоимостью.

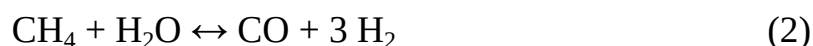
«Паровой риформинг является наиболее распространенной технологией промышленного производства синтез-газа из метана для получения аммиака или метанола. Тем не менее, паровой риформинг является высокоэнергоемким процессом. Основное уравнение парового риформинга природного газа можно представить следующим образом» [16]:



Паровой риформинг природного газа распространен в районах, где природный газ доступен в больших количествах. Использование метана вместо угля в качестве сырья процесса является экономически предпочтительным, т.к. выход водорода на единицу сырья несколько выше и количество побочных продуктов значительно ниже.

1.1 Физико-химические основы процесса каталитического риформинга природного газа

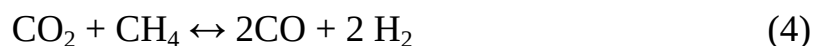
«Паровой риформинг природного газа является основным процессом, применяемым в настоящее время на промышленном уровне для производства водорода [15]. Предполагается, что основная реакция представлена паровым метанориформингом (ПМР), эндотермической равновесной реакцией» [19]:



Параллельно устанавливается реакция:



Синтез-газ производства метанола характеризуется соотношением $\text{CO} : \text{H}_2 = 1:2$. Для достижения данного соотношения в парогазовую смесь добавляют диоксид углерода. Протекает следующая реакция:



Таким образом, получается "синтез-газ", содержащий H_2 , CO , CO_2 и непрореагировавший CH_4 .

Реакция обычно осуществляется при температуре 1000-1200 К, давлении 30-50 бар. Типичные катализаторы парового риформинга метана

содержат 10-25 масс. % Ni, поддерживаемого над тугоплавким оксидом с низкой площадью поверхности, таким как альфа-глинозем, алюминат магния $MgAl_2O_4$, алюминаты кальция и кальций-калиевый алюминат $CaK_2Al_{22}O_{34}$ [22].

На рисунке 1 представлена зависимость конверсии процесса от температуры, давления и соотношения пар:газ.

Типичный эффект этой реакции заключается в образовании углеродных остатков, в частности, «углеродных вискерсов» или нанотрубок, которые накапливаются в каталитическом слое, забивая его и вызывая падение давления и деактивацию.

Присутствие добавок в некоторых коммерческих катализаторах позволяет уменьшить образование углеродных остатков. В частности, калий оказывает положительное влияние на снижение скорости образования углеродных остатков, но при этом несколько снижает каталитическую активность катализатора.

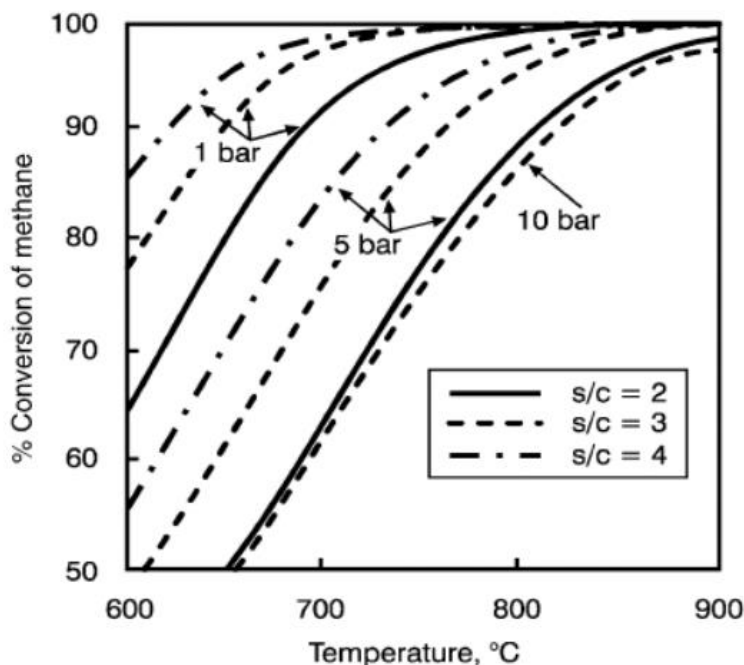


Рисунок 1 – Зависимость степени превращения метана от параметров процесса [26]

«Несмотря на множество имеющихся данных, в отношении механизма и пути реакции все еще существуют некоторые разногласия. Хотя большинство авторов полагают, что путь реакции предполагает, что ПМР является первым шагом, за которым следует водо-газовый сдвиг» [31].

В процессе риформинга протекает множество реакций, часть из которых представлена в таблице 1.

Механизм процесса риформинга можно описать следующим образом (рисунок 2):

Метан активируется на поверхности никеля. В результате образующиеся активные формы CH_x реагируют с группами $-\text{OH}$, адсорбированными на никеле или на подложке [23].

Таблица 1 – Реакции процесса риформинга

Уравнение химической реакции	Тепловой эффект, ΔH_{298}^0 кДж/моль
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	206,63
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41,16
$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2 \text{H}_2$	284,3
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	165,47
$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206,63
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165,47
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41,16
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-393,5
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	172,5
$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	-

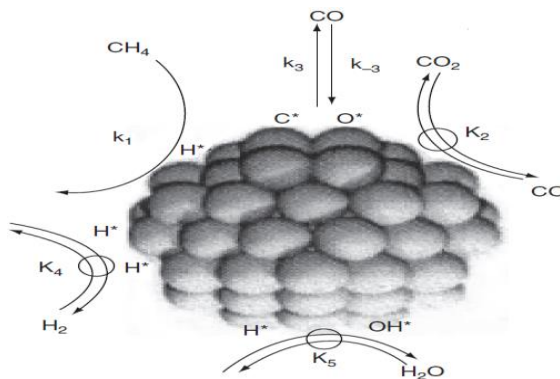


Рисунок 2 - Последовательность реакций риформинга над Ni-катализаторами [22]

1.2 Технология каталитического риформинга природного газа на агрегатах метанола ООО «Томет»

Обессеренное сырье с температурой 380-400°C и давлением 1,2 – 3,4 МПа сначала смешивается с паром среднего давления.»

Перед смешиванием с газом технологический пар нагревается до 400 °C в змеевике подогревателя технологического пара в трубопроводе конвекционной зоны печи риформинга.

Затем смесь природный газ/пар смешивается с двуокисью углерода, поступающим от компрессора CO₂ J-1501.

Добавление CO₂ к смеси природный газ/пар позволяет синтез-газу достичь более сбалансированный состав водород/углерод для конверсии метанола.

Смешанное сырье нагревается в БТА конвективной секции печи до 530 - 590°C и поступает в зону катализа (каталитические трубы), где осуществляется конверсия смеси до синтез-газа.

Пароуглекислотная конверсия метана проводится в трубчатой печи, в присутствии никелевого катализатора, при температуре до 950°C и давлении 1,94 – 2,0 МПа и мольном соотношении пар/углерод (3,15):1.

Крекинг метана происходит при высоких температурах в печи риформинга Н-1701.

В печи происходит преобразования исходного сырья в смесь окиси углерода, двуокиси углерода, водорода, метанола и воды.

Во время реакции риформинга полученный конгаз происходит поглощение большого количества тепла, отходящая теплота в виде двух потоков, конгаза и дымового газа, обеспечивает теплотой остальную часть.

Конгаз выходит из печи риформинга при 885 °C (в конце периода эксплуатации 877 °C в начальный период) и давлением 2.4 МПа. Регулируя скорость горения контролируется температура на выходе из печи.

Данная технологическая схема представлена в Приложении А.

1.3 Особенности выбора каталитической системы

Взаимосвязь структуры и активности катализатора, такие как тип металла, координатное состояние металла, влияние размера, влияние подложки и промоторов, являются важными факторами выбора катализатора.

Предыдущие исследования показывают, что и паровой риформинг чувствителен к структуре катализатора. Очевидно, что атомы с различным химическим окружением в катализаторах обладают различной активностью. Поэтому изучение механизма процесса в зависимости от структуры катализатора открывает возможности для разработки более эффективных и стабильных составов.

Одной из основных групп катализаторов парового риформинга являются катализаторы на основе благородных металлов. В отличие от коммерческих Ni катализаторов, которые имеют серьезную проблему коксования, вызванную образованием, диффузией и растворением углерода в Ni металлах, благородные металлы дают гораздо углеродоотложений. Благородные металлы, такие как Ru, Rh, Pd, Ir и Pt, были исследованы на эффективность риформинга, среди которых Ru и Rh показали высокую активность риформинга и низкую скорость образования углерод.

Джонс и др. предложили следующий порядок активности катализаторов в процессе парового риформинга:

$$\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Pt}, \quad (5)$$

указывая на то, что Pt-катализатор наименее активен среди других металлов. Напротив, исследование Вей и Иглесиа показало, что активация связи C-H активируется Pt более эффективно, чем Ir, Rh и Ru. Таким образом, из-за разногласий различных исследовательских групп, работающих в этой области, до сих пор не представляется возможным установить конкретный

порядок в отношении каталитической активности и селективности в производстве водорода паровым риформингом.

Хотя все эти катализаторы из благородных металлов демонстрируют высокую каталитическую активность и меньшее образование кокса, высокая стоимость препятствует их практическому применению. Неблагородные металлы VIII группы также активны для парового риформинга. Однако железо быстро окисляется в условиях реакции, а кобальт не может выдерживает парциальное давление пара. Поэтому катализаторы на основе никеля являются наиболее изученными и часто используемыми катализаторами в промышленных масштабах в основном благодаря их низкой стоимости.

Оптимальный размер частиц Ni для парового риформинга составляет около 23 нм, в то время как образование в больших количествах углеродных вискероов происходит на частицах Ni размером ~4,5 нм и увеличивается с увеличением размера частиц.

Большое количество исследований было посвящено улучшению работы Ni путем анализа влияния различных подложек. Ниева и др. заявили, что каталитическая активность катализаторов на основе Ni в основном зависит от опоры, которая играет важную роль в каталитическом процессе. Фактически, опоры влияют на дисперсию металла, влияют на устойчивость к спеканию, а иногда непосредственно участвуют в реакциях, способствуя адсорбции реактивов. Для парового риформинга порядок активности катализаторов на основе Ni с различными опорами выглядел следующим образом:



В частности, Ni/SiO₂ подвергается быстрой дезактивации, вероятно, из-за окисления поверхности и осаждения углерода, в то время как Ni/ZnAl₂O₄

показывает наименьшую степень осаждения углерода и наибольшую устойчивость к спеканию [29].

Кроме того, было замечено, что такие основы, как Al_2O_3 и SiO_2 , позволяют постепенно окислять Ni катализаторы во время парового риформинга под давлением, тогда как использование ZrO_2 стабилизирует частицы Ni и позволяет достичь более высокой конверсии метана, чем вышеупомянутые опоры. В основном это связано с тем, что поддержка ZrO_2 позволяет накапливать воду, способствуя образованию гидроксильных групп, что способствует парокислотному риформингу [32].

CeO_2 также широко изучался в качестве опоры и промотора для катализаторов на основе Ni из-за его высокой термической стабильности, механической прочности и высокой кислородной емкости. Дан и др. изучали риформинг на Ni катализаторе, поддерживаемом Al_2O_3 , который был предварительно модифицирован CeO_2 и La_2O_3 . Они отметили, что морфологические характеристики (т.е. поверхностная дисперсия) ответственны за улучшение каталитических свойств, включая более высокую конверсию метана и дальнейшее снижение образования кокса.

CeO_2 , ZrO_2 и их смешанные оксиды в основном используются в качестве опор или промоторов, благодаря их высокой кислородной емкости, окислительно-восстановительным свойствам и, следовательно, достаточной устойчивости к коксообразованию, что приводит к превосходным каталитическим характеристикам по сравнению с традиционными опорами Al_2O_3 или MgAl_2O_4 [27].

NiAl_2O_4 в восстановленном и невосстановленном состоянии, а также NiAl_4O_7 в восстановленном состоянии, являются активными и стабильными для риформинга метана благодаря присутствию 4-кратного координированного окисленного никеля. Ограниченное количество металлического никеля в этих образцах минимизирует осаждение углерода.

С другой стороны, присутствие металлического никеля необходимо для риформинга метана (рисунок 3). $\text{Ni}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ в восстановленном и

невосстановленном состоянии и NiAl_2O_4 в восстановленном состоянии являются активными для парового риформинга благодаря наличию достаточно мелких наночастиц никеля, которые катализируют реакцию без накопления углеродистых отложений [10].

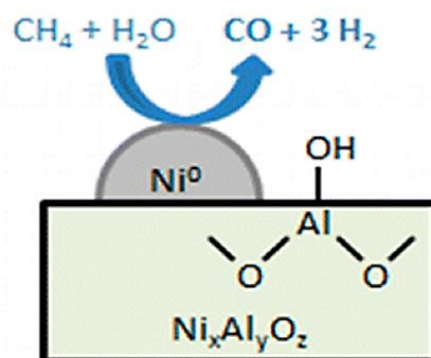


Рисунок 3 – Активные участки катализатора на основе алюминатов никеля

Типичная подложка Al_2O_3 для катализаторов риформинга является кислой и благоприятствует крекингу и полимеризации углеводородов, что является основной причиной ускорения дезактивации катализаторов риформинга [20].

Щелочные металлы, такие как K, и щелочноземельные металлы, такие как Mg и Ca, часто используются для повышения стабильности катализатора. Помимо использования промоторов, исследователи ищут альтернативные основы. Основы MgO и CaO, также могут повысить скорость реакции скорость реакции и селективность по H_2 за счет усиления эффекта адсорбции. Как только эти опоры поглощают CO_2 , реакционное равновесие смещается в сторону продукта [25].

«Таким образом, риформинг все еще остается сложным реакционным процессом, который может быть дополнительно оптимизирован с точки зрения выбора подходящего катализатора. Катализаторы на основе никеля были широко изучены благодаря их высокой активности и, что более важно, низкой стоимости. Размер частиц, добавление второго металла, основы - все

это следует принимать во внимание для оптимизации работы катализаторов» [28].

Вывод: Каталитический пароуглекислотный риформинг углеводородов осуществляется в реакционных трубах печи, загруженных никелевым катализатором.

В работе рассматривалась действующая технология риформинга природного газа агрегатов метанола ООО «Томет».

Пароуглекислотная конверсия метана проводится в трубчатой печи, в присутствии никелевого катализатора, при температуре до 950°C и давлении 1,94 – 2,0 МПа и мольном соотношении пар/углерод (3,15):1.

Одной из основных групп катализаторов парового риформинга являются катализаторы на основе благородных металлов. В отличие от коммерческих Ni катализаторов, которые имеют серьезную проблему коксования, вызванную образованием, диффузией и растворением углерода в Ni металлах, благородные металлы дают гораздо меньше углеродоотложений.

2 Исследовательская часть

2.1 Причины износа реакционных труб печи риформинга

Процесс каталитической конверсии протекает на никельсодержащем катализаторе, которым заполнена каждая реакционная труба печи. Каждую реакционную трубу, заполненную катализатором, можно рассматривать как отдельный реактор.

В связи с тем, что парокислотная конверсия является эндотермичным процессом, возникает необходимость дополнительной подачи тепла, которое образуется за счет непрерывно горящих горелок внутри печи.

Трубные секции печей эксплуатируются при температуре стенок 750-900°C и расчетным давлением 2,0-3,0 МПа. При такой температуре микроструктура материала подвергается необратимым изменениям, характер которых и определяет долговечность реакционных труб печи.

«Основным фактором, влияющим на характеристики материалов в печах, является детализированная химическая среда. Влияние отдельных компонентов описано ниже:

- Кислород или пар в трубах риформатора способствуют окислению. Деструктивное окисление происходит в некоторых материалах, включая молибденсодержащие нержавеющие стали, из-за летучести MoO_3 . Сплавы, содержащие 25% Cr и 20% Ni, используются до 1100° C, но иногда необходимо использовать 35% Cr, 25% Ni или даже 45% Cr, 25% Ni. Аустенитная нержавеющая сталь может подвергаться деструктивному окислению при температурах до 760°C, хотя часто используется до почти 900°C при условии, что достигается свободный поток газа по всей поверхности труб;

- Соединения серы, как органические, так и неорганические по своей природе, вызывают серное окисление в восприимчивых материалах;

Сульфидная пленка, которая образуется на поверхности многих конструктивных материалов при низких температурах, становится рыхлой и плавится при более высоких температурах. Наличие расплавленных сульфидов (особенно сульфида никеля) на поверхности металла способствует быстрому превращению в сульфиды металла при температурах, где эти сульфиды термодинамически стабильны. Широко применяются высоколегированные материалы, такие как 25% Cr, 20% Ni сплавы, но они представляют собой компромисс между сульфидной стойкостью и механическими свойствами. Могут быть использованы алюминиевые и аналогичные диффузионные покрытия;

- Источники углерода влияют на науглероживание. В трубах науглероживание приводит к быстрым потерям металла в диапазоне температур 850-1100°C» [30];

- Азотсодержащие соединения, включая аммиак и амины, вызывают азотирование в восприимчивых материалах. Скорость азотирования, вызывающего повышенную хрупкость, может составлять 0,2 мм/год в базовых аустенитных сталях;

- Соединения углерода. Науглероживание - это диффузия углерода в металл. Углерод может проникать в металлическую решетку до такой степени, что при температуре окружающей среды образуется высокоуглеродистый сплав с низкой пластичностью и ударной вязкостью. Образующиеся таким образом карбиды хрома подвержены быстрому окислению и уносу карбидов металла, в результате чего остаются глубокие отверстия. Науглероживание сталей может быть вызвано постоянным перегревом металла в присутствии углеводородных газов, окиси углерода, кокса или расплавленных металлов, содержащих растворенный углерод. Лабораторный и промышленный опыт показывает, что на скорость науглероживания влияет содержание хрома.

На рисунке 4 показана зависимость, демонстрирующая динамику закоксовывания змеевика и характеризующая рост давления на входе и выходе.



Рисунок 4 - Динамика закоксовывания змеевика [21]

В присутствии воды или углекислого газа метан в условиях высоких температур на поверхности металла разлагается по схеме, показанной на рисунке 5.

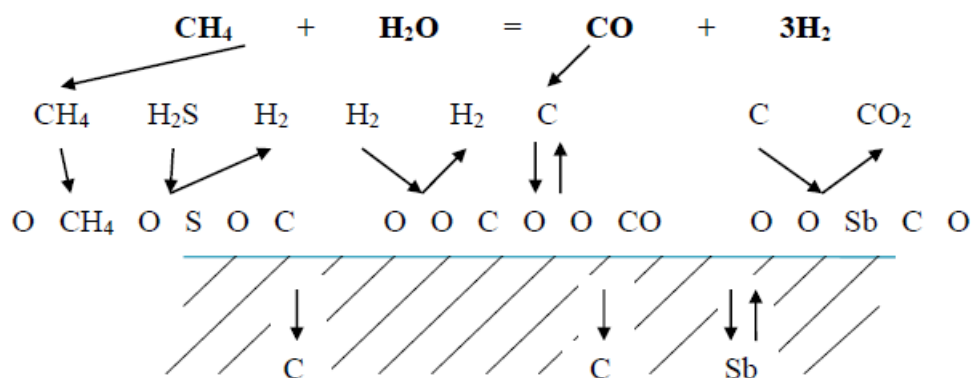


Рисунок 5 – Парциальные реакции в газовой фазе [8]

К другим вредным факторам, которые необходимо учитывать при выборе материалов, относятся температурные циклы и присутствие галогенидных газов.

«Атомный водород будет диффундировать в кристаллические решетки металлов и проходить через них, вызывая повреждения, называемые водородной атакой. Металлы, подверженные воздействию водорода:

углеродистые, низколегированные, ферритные и мартенситные нержавеющие стали даже при низких температурах и атмосферном давлении. Источниками водорода при переработке углеводородов являются следующие:

- зарождающийся атомный водород, высвобождающийся на металлических поверхностях в результате химических реакций между технологической средой и металлом (реакции коррозии или катодной защиты);
- зарождающийся атомный водород, высвобождаемый в результате химической реакции;
- диссоциация молекулярного газа водорода под давлением на металлических поверхностях.

Водородная атака характеризуется тремя типами повреждений:

- Внутренние напряжения с сопутствующей хрупкостью могут быть только временными, т.е. возникающими во время эксплуатации. Хрупкость вызывается присутствием атомного водорода в металлических кристаллических решетках, пластичность которых возвращается после удаления источника диффундирующего водорода. Но хрупкость может оставаться постоянной, когда атомы водорода объединяются в субмикроскопические и более крупные пустоты, которые в экстремальных условиях могут накапливать напряжения, достаточные для того, чтобы вызвать растрескивание подповерхностного слоя;
- Диффузионный атомный водород в сочетании с молекулярным накапливается с образованием водородного газа во всех пустотах до тех пор, пока не будет получен локальный выход или растрескивание. К таким пустотам относятся слоистые, усадочные полости в сплаве, кольцевые пространства, металлические, пластиковые или керамические футеровки, пустоты в сварных швах;
- Обезуглероживание и растрескивание. Диффузионный водород химически сочетается с углеродом карбидов железа сплава. Эта реакция

начинается на поверхности металла и протекает внутрь. вызывая как поверхностное, так и подповерхностное обезуглероживание, и накопление газа в пустотах и границах зерен, что в конечном итоге приводит к растрескиванию подповерхностного слоя» [1].

Одним из механизмов превращения водорода в металлах является образование метана, и при этом локальное повышение давления оценивается исследователями в 400 и более МПа, что и является причиной локальных разрушений и расслоений. При этом в сталях изменяется баланс углерода и наблюдается ухудшение механических характеристик в целом или в значительных областях конструкции, как это показано на рисунке 6.



Рисунок 6 - Трещина по границам зерен в трубе [3]

Высокая температура процесса риформинга природного газа усиливает вышеперечисленные явления в реакционных трубах, а также вызывает деформацию изгиба» [18].

В работе были исследованы печные трубы, которые подверглись серьезной деформации изгиба. Чтобы выяснить причину изгиба, были проведены макроскопический осмотр, измерение толщины стенки, измерение

наружного диаметра и металлографический анализ печной трубы в нагревательной печи.

Результаты макроскопического осмотра печи показывают, что радиационная секция трубы сильно изогнута. На рисунке 7 представлена печная труба, подвергшаяся деформации изгиба. Максимальное смещение деформации изгиба составляет 107 мм для печной трубы №1 и 96 мм для печной трубы №2.

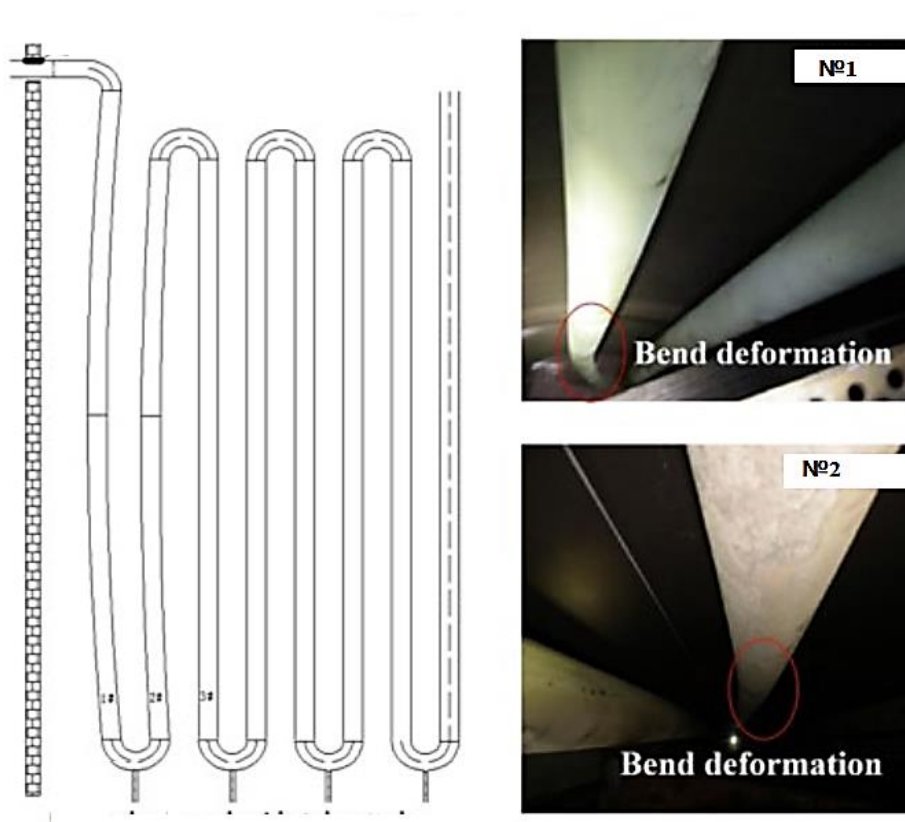


Рисунок 7 – Деформация изгиба печных труб

На рисунке 8 показаны печные трубы №1 и №2 и соответствующее фактическое смещение.

Труба №1 является одним из выходных трубопроводов радиантной секции нагревательной печи, которая соединена с коленом (90°) сверху и с коленом (180°) снизу. Колено в нижней части может ограничивать растяжение печной трубы вверх и вниз. После внешнего осмотра было обнаружено, что нижняя направляющая трубы, соединенная с трубами №1 и

№2, заблокирована и не может свободно выдвигаться вверх и вниз. Между тем, верхнее колено верхней части трубы №1 соприкасается со стенкой печи. При нагревании печной трубы она не может свободно расширяться. Поэтому прямая труба, изогнутая в боковом направлении, может испытывать большие тепловые нагрузки.

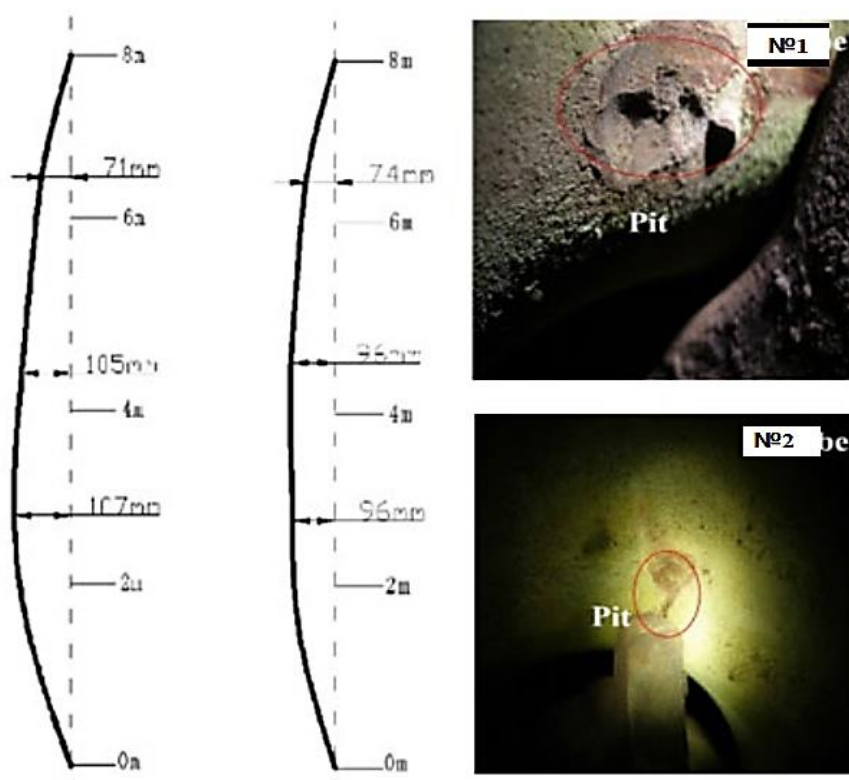


Рисунок 8 - Фактическое расстояние смещения трубы и ямы на колене трубы.

Печная труба №2 также имеет боковой изгиб из-за блокировки движения направляющей трубы в нижней части. Ограничивающее напряжение меньше, чем у трубы №1, потому что верхнее колено не соприкасается со стенкой печи.

Кроме того, в печной трубе была обнаружена яма диаметром около 30 мм и глубиной 2 мм, как показано на рисунке 2, образование которой связано со смещением трубы в процессе работы. Вибрация, вызванная неравномерным потоком внутренней среды, может привести к удару между трубой и коленом. Таким образом, при большой амплитуде вибрации может

образоваться яма. В процессе работы печная труба отклоняется от исходного положения, печная труба будет расширяться вниз при нагревании. Однако из-за наличия нижней опоры труба не может продолжать расширяться.

«В сварной конструкции возникают деформации и остаточные напряжения из-за неравномерного распределения температуры» [17]. В случае сварки труб по окружности диаметр трубы изменяется из-за деформации. Таким образом, сечение трубы после сварки не остается круглым, и в сечении трубы образуется овальность, как показано на рисунке 9. Величина деформации и напряжений зависит от геометрических размеров, параметров процесса сварки и последовательности сварки. Анализ методом конечных элементов является эффективным методом для анализа изменения размеров и формы сварного соединения вследствие деформации.

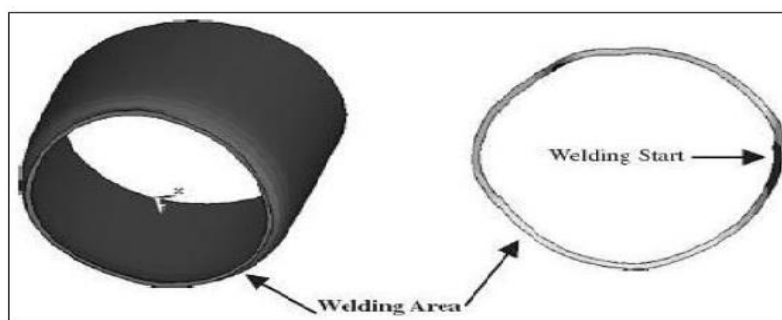


Рисунок 9 - Изменение диаметра трубы и овальность после сварки

Таким образом, оптимизация работы печи риформинга должна быть направлена на предотвращение образования локальных точек перегрева в реакционной трубе, что позволит снизить риск возникновения вышеописанных деформаций.

2.2 Возможные способы оптимизации работы трубчатой печи

Одним из возможных вариантов оптимизации работы трубчатой печи, предлагаемым в вышеперечисленных патентах, является замена

действующих реакционных труб на трубы из нового аустенитного сплава. Конструкция предлагаемых труб отличается меньшей толщиной стенок и высокой жаропрочностью, что по результатам промышленных испытаний позволяет увеличить подачу природного газа в печь, а также поддерживать требуемую температуру процесса без опасений образования точек локального перегрева внутри трубы. Однако, данный способ требует больших капитальных затрат [11].

Другой возможный способ снижения риска выхода из строя реакционных труб является использование катализатора шарообразной формы [2].

На сегодняшний день в качестве катализатора первичного риформинга природного газа на установках АМ-6 используются катализаторы Katalco KATALCO™ 25-4Q и KATALCO™ 57-4Q, который представляет собой 18% мас. оксид никеля, нанесенный на $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, компании Johnson Matthey. Общий вид гранул катализатора представлен на рисунке 10.



Рисунок 10 – Общий вид гранул катализатора KATALCO™

Катализатор представляет собой слабощелочной катализатор на основе оксида никеля на алюминатной основе. Эти катализаторы производятся в различных размерах, что позволяет обеспечить оптимальную загрузку риформера для каждой конкретной установки. Выбор правильного катализатора имеет важное значение для хорошей работы парового риформера. Ниже приведены некоторые общие рекомендации.

Типичная загрузка катализатора зависит от производимого продукта и типа риформера, однако можно сделать некоторые обобщения, которые позволят оператору определить оптимальную загрузку катализатора для риформера. В целом, катализатор серии KATALCO 25 необходимо использовать на входе трубы риформинга (40-50%, всей загрузки) где условия более сложные. Это может быть там, где отношение пара к углероду низкое, тепловой поток высокий или имеется более высокое содержание углеводородов C^{2+} .

Характеристики данных катализаторов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики катализаторов KATALCO™ 25-4Q и KATALCO™ 57-4Q

Показатель	Ед. изм.	25-4Q	57-4Q
Внешний вид	-	Цилиндры с 4 отверстиями с 4 канавками и закругленными краями	
Длина	мм	17,5	17,5
Диаметр	мм	13	13
Диаметр отверстий	мм	3,3	3,3
Насыпная плотность	кг/м ³	870	850

3D модель расположения катализатора в реакционных трубах представлена на рисунке 11.

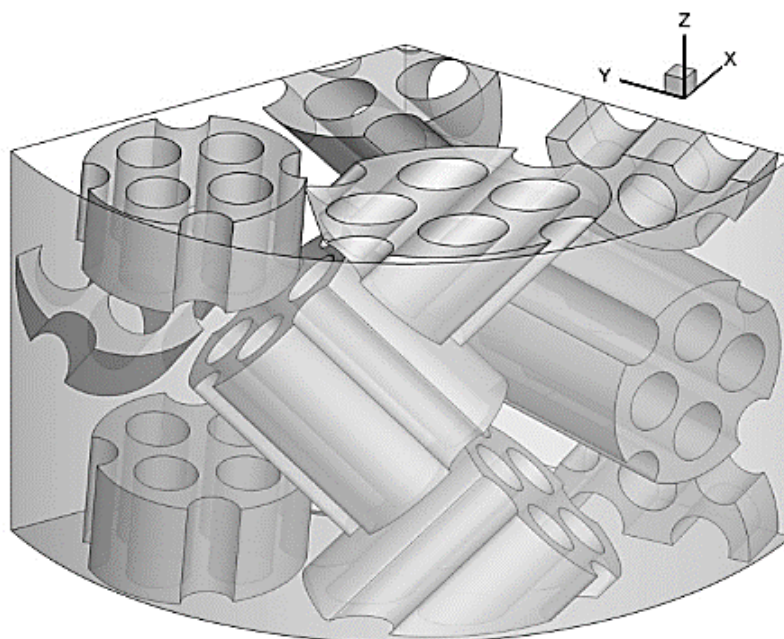


Рисунок 11 – Расположение катализатора внутри реакционных труб

В целом, геометрия с 4 отверстиями и канавками обеспечивает высокую площадь поверхности для реакции, высокую долю пустот для низких перепадов давления и равномерную температуру в реакторе за счет немного более высокой температуры стенок трубки. Однако в предоставленных данных не учтены механические характеристики катализатора, а именно прочность геометрии. Со временем частицы катализатора измельчаются внутри слоя реактора и в конечном итоге забивают его. Таким образом, оптимальная конструкция катализатора должна обладать высокой прочностью [9].

Результаты загрузки трубчатой печи первичного реформинга катализатором Johnson Matthey:

- температура конвертированного газа на выходе из печи составила 783°C;
- содержание остаточного метана – 10,7–10,9%;
- перепад давления на катализаторе поддерживается на уровне 0,3 МПа.

При пуске были отмечены стабильная активация всего объема катализатора, его быстрый запуск. При работе не выявлено наличия локальных перегревов реакционных труб.

Однако согласно данным работы агрегата метанола регулярно проводится замена вышедших из строя реакционных труб печи из-за локального перегрева. Повреждения труб печи риформинга представлены на рисунке 12.

Рекомендациями, направленными на предотвращение деформации труб печи риформинга, являются:

- Строго соблюдать температурный режим печи, не допускать локального перегрева труб и ударных нагрузок;
- Во время эксплуатации печи производить регулярные замеры температуры реакционных труб, обратив внимание на верхнюю часть труб, граничащую со сводом;
- Для предотвращения перегрева труб произвести настройку горелок печи и проверку количества и активности катализатора [4].

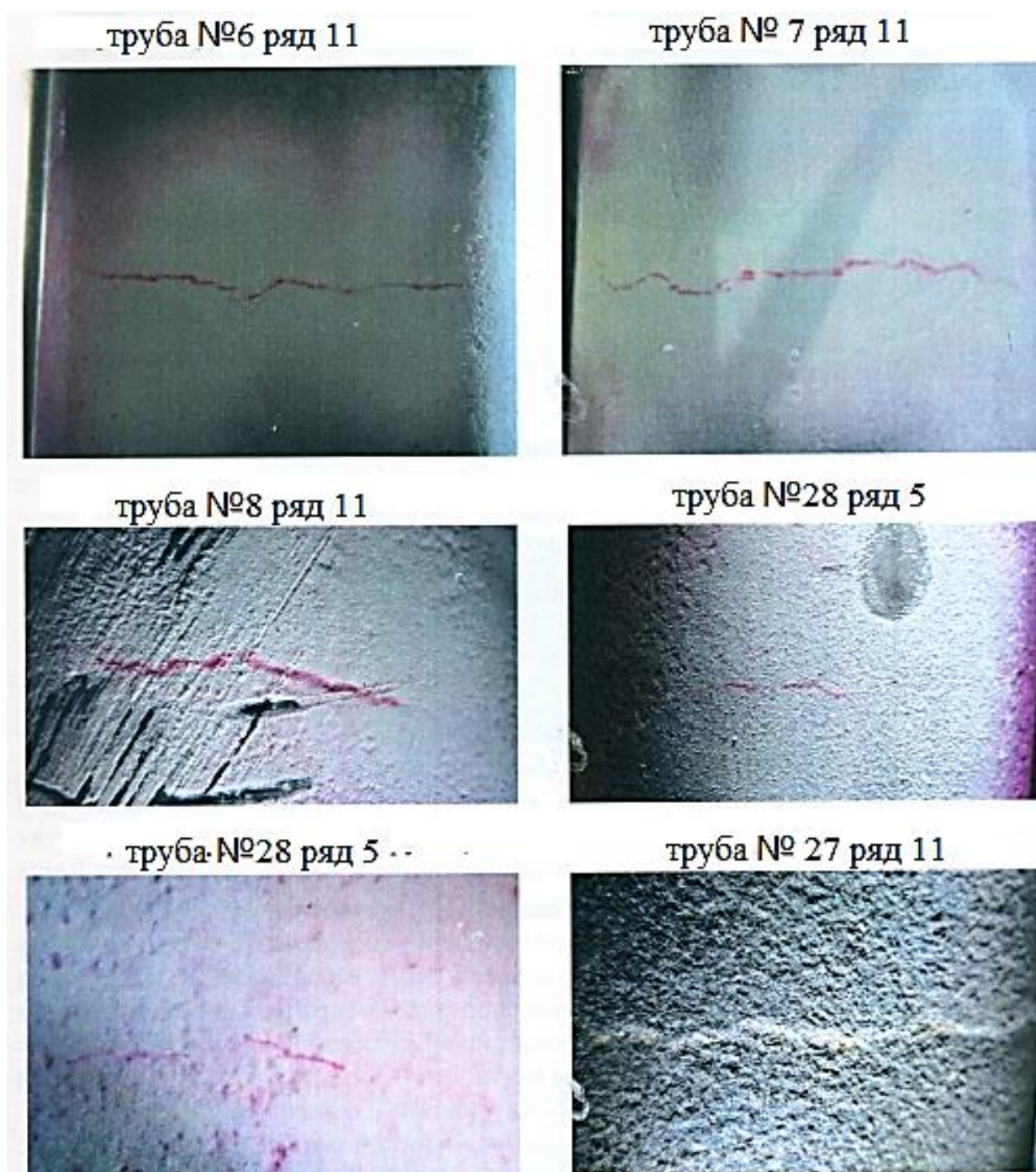


Рисунок 12 – Внешние повреждения реакционных труб

В работах приводится опыт успешного промышленного применения отечественного катализатора НИАП-03-01Ш в процессе каталитического риформинга природного газа [14].

Особенностью катализатора НИАП-03-01Ш является его шарообразная форма. Характеристики катализатора представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристика катализатора НИАП-03-01Ш

Показатель	Ед. изм.	НИАП-03-01Ш
Внешний вид	Гранулы шаровидной формы с семью отверстиями	
Размеры:	-	-
Диаметр частицы	мм	15,9
Диаметр отверстий	мм	3,2
Насыпная плотность	кг/дм ³	0,9
Механическая прочность при раздавливании	Н не менее	400

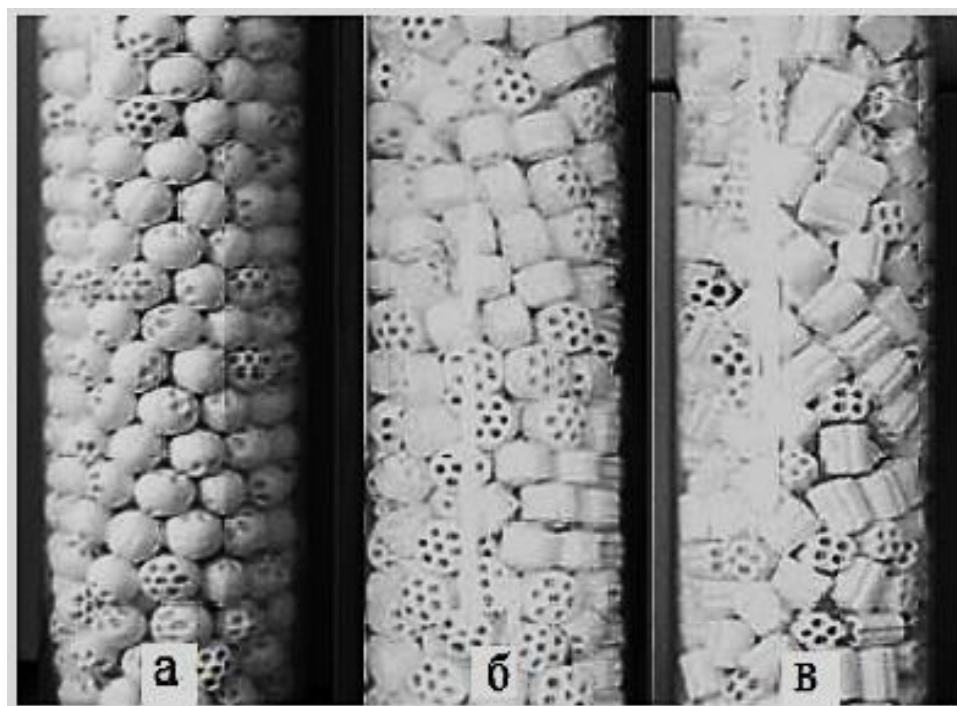
Согласно данным производителя уникальная форма гранул катализатора позволяет значительно снизить перепад давления по трубчатой печи, уменьшить температуру труб, повысить нагрузку по природному газу. Катализатор легко засыпается в реакционные трубы, формируя максимально однородный слой, способствующий тепло- и массопередаче. Слой катализатора легко перемещается, подобно жидкости, при тепловом сужении труб во время их охлаждения.

Внешний вид катализатора НИАП-03-01Ш представлен на рисунке 13.



Рисунок 13 – Гранулы НИАП-03-01Ш

Сравнение загрузок катализаторов разной формы представлено на рисунке 14.



а – шарообразные гранулы; б – цилиндрические гранулы; в – цилиндрические гранулы с внешними канавками

Рисунок 14 – Размещение различных форм катализаторов в реакторных трубах

На рисунке 14 видно, что шарообразная форма гранул дает наиболее равномерную загрузку.

Результаты промышленного опыта использования катализатора НИАП-03-01Ш в печи риформинга по сравнению с катализатором цилиндрической формы с выпуклыми торцами НИАП-03-01 представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты испытаний катализаторов различных форм

Марка	Форма гранул	Перепад давления, ат	Пар : газ	Остаточное содержание метана, % об.	Температура газа на выходе, °С
НИАП-03-01	цилиндрическая	2,6	3,7	10,4	790
НИАП-03-01Ш	шарообразная	1,4	3,6	9,5	760-780

Из таблицы видно, что при одинаковой нагрузке по природному газу и близком соотношении пар/газ катализатор в форме перфорированного шара обеспечивает низкий перепад давлений по печи риформинга, высокую активность при пониженной температуре газа на выходе из печи.

Таким образом, в качестве возможной модернизации технологии печи риформинга предлагаем замену действующего импортного катализатора на отечественный НИАП-03-01Ш.

Вывод: На сегодняшний день в качестве катализатора первичного риформинга природного газа на установках АМ-6 используется катализаторы Katalco KATALCO™ 25-4Q и KATALCO™ 57-4Q, который представляет собой 18% мас. оксид никеля, нанесенный на $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, компании Johnson Matthey.

В целом, геометрия с 4 отверстиями и канавками обеспечивает высокую площадь поверхности для реакции, высокую долю пустот для низких перепадов давления и равномерную температуру в реакторе за счет немного более высокой температуры стенок трубки. Однако в предоставленных данных не учтены механические характеристики катализатора, а именно прочность геометрии. Со временем частицы катализатора измельчаются внутри слоя реактора и в итоге забивают его. Таким образом, оптимальная конструкция катализатора должна обладать высокой прочностью.

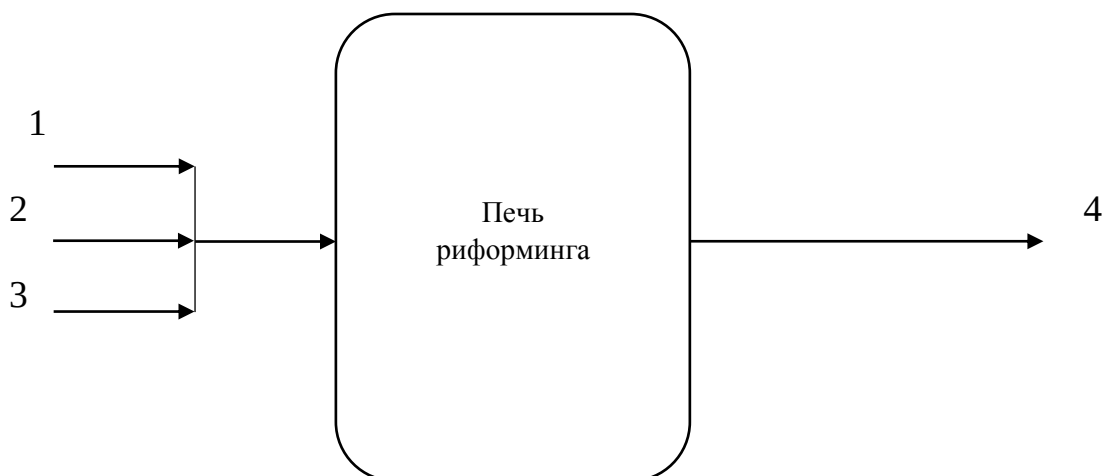
В качестве способа модернизации существующей технологии предложено использование отечественного шарообразного катализатора марки НИАП-03-01Ш.

Особенностью катализатора НИАП-03-01Ш является его шарообразная форма. Благодаря рисункам, представленным выше видно, что шарообразная форма гранул дает наиболее равномерную загрузку.

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс печи риформинга природного газа

Схема материальных потоков процесса каталитической конверсии метана представлен на рисунке 15 [5].



G1 – природный газ на риформинг; G2 – водяной пар; G3 – диоксид углерода; G4 – конвертированный газ

Рисунок 15 – Схема материальных потоков

Состав потока 1 представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Состав природного газа на риформинг

Компонент	Ед. изм.	Значение
CH ₄	% масс.	90,13
C ₂ H ₆		5,36
C ₃ H ₈		1,57
n-C ₄ H ₁₀		0,83
i-C ₅ H ₁₂		0,43
CO ₂		1,57
H ₂		0,11
Итого:		100

Производительность печи по природному газу составляет 143,5 т/час.

Рассчитаем состав потока 1 по формулам:

$$G_{i1} = \frac{36136,14 \cdot W_{i1}}{100}, \quad (7)$$

где W_{i1} – содержание i-го компонента в составе потока 1, % масс.

$$g_{i1} = \frac{G_{i1}}{M_i}, \quad (8)$$

где g_{i1} – мольный расход компонента природного газа на риформинг, кмоль/ч;

M_i – молярная масса i-го компонента, кг/кмоль.

Результаты расчета потока 1 сведены в таблицу 6.

Таблица 6 – Расчет состава природного газа на риформинг

Компонент	W_{i1}	M_i	G_{i1}	g_{i1}
CH ₄	90,13	16	32569,49	2035,59
C ₂ H ₆	5,36	30	1936,92	64,56
C ₃ H ₈	1,57	44	567,30	12,89
n-C ₄ H ₁₀	0,83	58	300,00	5,17
i-C ₅ H ₁₂	0,43	72	155,38	2,16
CO ₂	1,57	44	567,30	12,89
H ₂	0,11	2	39,75	19,88
Итого:	100	266	36136,14	2153,15

Количество водяного пара, подаваемого на риформинг, определяется из количественного соотношения с природным газом, которое на практике равно 3,77 : 1:

$$g_2 = g_{i1} \cdot 3,77 \quad (9)$$

$$g_2 = 2153,15 \cdot 3,77 = 7966,67 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

$$G_2 = 7966,67 \cdot 18 = 143400 \text{ кг/ч}$$

Расход диоксида углерода составляет 16000 кг/ч

Теоретический расход газа на выходе из печи риформинга составляет:

$$G_4 = G_1 + G_2 + G_3 \quad (10)$$

$$G_4 = 36136,14 + 143400 + 16000 = 195536,14 \text{ кг/ч}$$

Остаточное содержание метана в составе конвертированного газа при использовании шаровидного катализатора согласно промышленным испытаниям на 0,08 % меньше, что составляет примерно 2,3 % масс [12]. Тогда:

$$G_{CH_4} = \frac{G_4 \cdot 2,3}{100} \quad (11)$$

$$G_{CH_4} = \frac{195536,14 \cdot 2,3}{100} = 4497,33 \text{ кг/ч}$$

$$g_{CH_4} = \frac{4497,33}{16} = 281,08 \text{ кмоль/ч}$$

В таблице 7 представлен состав потока 4 со сниженным содержанием метана до 2,3 % мас.

Таблица 7 – Состав потока G3

Компонент	W_{i4}	M_i	G_{i4}	g_{i4}
CH ₄	2,3	16	4 497,33	281,08
CO	16,6	28	32459,00	1159,25
CO ₂	8,66	44	16933,43	384,85
H ₂	63,9	2	124947,59	62473,80
H ₂ O	8,54	18	16698,79	927,71
Итого:	100	108	195536,14	33532,18

Вывод: В данном разделе рассчитан: состав газа на риформинг, количество водяного пара, Теоретический расход газа на выходе из печи и остаточное содержание метана в составе конвертированного газа.

Материальный баланс процесса представлен в таблице 8.

Таблица 8 – Материальный баланс процесса

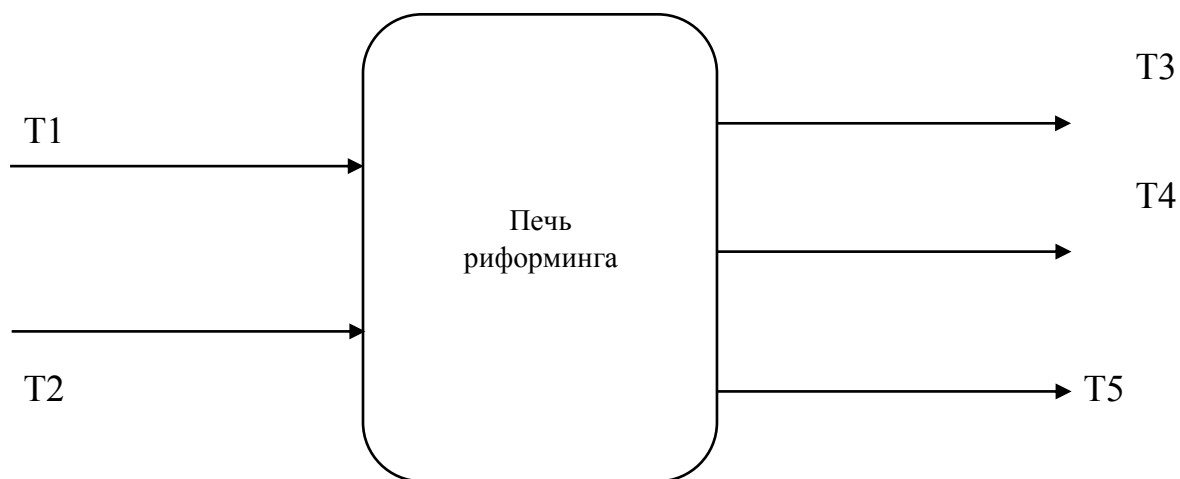
Компонент	% масс.	кг/ч	кмоль/ч	Компонент	% масс.	кг/ч	кмоль/ч
- Природный газ	100	36136,14	2153,15	- Конвертированный газ	-	-	-
CH ₄	90,13	32569,49	2035,59	CH ₄	2,3	4 497,33	281,08
C ₂ H ₆	5,36	1936,92	64,56	CO	16,6	32459,00	1159,25
C ₃ H ₈	1,57	567,30	12,89	CO ₂	8,66	16933,43	384,85
n-C ₄ H ₁₀	0,83	300,00	5,17	H ₂	63,9	124947,59	62473,80
i-C ₅ H ₁₂	0,43	155,38	2,16	H ₂ O	8,54	16698,79	927,71
CO ₂	1,57	567,30	12,89	-	-	-	-
H ₂	0,11	39,75	19,88	-	-	-	-
- Водяной пар	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	100	143400	7966,67	-	-	-	-
- Углекислый газ	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	100	16000	363,63	-	-	-	-
Итого:	-	195536,14	10483,45	Итого:	100	195536,14	33532,18

3.2 Тепловой баланс процесса

Исходные данные к расчету теплового баланса:

- Температура сырья на входе в печь риформинга составляет 530°C ;
- Температуру конвертированного газа на выходе из печи принимаем равной 860°C ;
- Тепловой эффект эндотермической реакции риформинга составляет 200 кДж/моль [6].

Схема тепловых потоков процесса риформинга природного газа представлена на рисунке 16.



$T1$ – теплота, поступающая с сырьем; $T2$ – теплота от дымовых газов; $T3$ – теплота, покидающая печь с продуктами; $T4$ – теплота, поглощаемая в процессе химической реакции; $T5$ – теплопотери

Рисунок 16 – Схема тепловых потоков печи

Таким образом в процессе риформинга приход тепла осуществляется за счет теплоты сырья процесса и теплоты от дымовых газов, находящихся в межтрубном пространстве печи; а расход теплоты происходит за счет протекания эндотермической реакции риформинга, теплопотерь и вместе с продуктами конверсии [7].

Таким образом, основное уравнение теплового баланса процесса будет иметь следующий вид:

$$T_1 + T_2 = T_3 + T_4 + T_5 \quad (12)$$

Теплота компонентов реакционной смеси печи риформинга может быть рассчитана по формуле:

$$T_i = n_i \cdot C_i \cdot t \quad (13)$$

где n_i - количество компонента, кмоль;

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

t – температура, °С.

Удельная теплоемкость компонентов рассчитывается по формуле [29]:

$$C_i = a_i + b_i T + c_i / T^2 - \text{для неорганических компонентов} \quad (14)$$

или

$$C_i = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 - \text{для органических компонентов} \quad (15)$$

где a_i, b_i, c_i, d_i – коэффициенты.

Рассчитаем теплоемкость основных составляющих сырьевого потока при температуре 803 К (530 °С):

$$C_{CH_4} = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} \cdot 803 + 1,117 \cdot 10^{-6} \cdot 803^2 - 7,20 \cdot 10^{-9} \cdot 803^3 = 60,53 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{H_2O} = 30 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot 803 + 0,33 \cdot \frac{10^5}{803^2} = 30,06 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{CO_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot 803 - 8,53 \cdot \frac{10^5}{803^2} = 50,46 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

Тогда тепловой поток 1 будет равен:

$$T_1 = (2035,59 \cdot 60,53 + 7966,67 \cdot 30,06 + 363,63 \cdot 50,46) \cdot 530 \\ = 174\,092\,334 \frac{\kappa\text{Дж}}{\text{ч}} = 48359 \text{ кВт}$$

Теплоемкости продуктов конверсии при 860°C, представлены ниже:

$$C_{CH_4} = 73,16 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{H_2O} = 41,09 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{CO_2} = 52,67 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{CO} = 32,60 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{H_2} = 30,69 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

Теплота от конвертированного газа:

$$T_3 = (281,08 \cdot 73,16 + 927,71 \cdot 41,09 + 384,85 \cdot 52,67 + 1159,25 \cdot 32,60 \\ + 62473,80 \cdot 30,69) \cdot 860 = 847\,320\,319 \frac{\kappa\text{Дж}}{\text{ч}} = 235366 \text{ кВт}$$

Теплота эндотермической реакции:

$$T_4 = 200000 \cdot (g_{CH_4 1} - g'_{CH_4 3}) \quad (16)$$

$$T_4 = 200000 \cdot (2035,59 - 525,14) = 302090000 \frac{\kappa\text{Дж}}{\text{ч}} = 83\,913,8 \text{ кВт}$$

Примем теплотери процесса равными 5%, тогда:

$$T_5 = \frac{0,05 \cdot (T_3 + T_4)}{0,95} \quad (17)$$

$$T_5 = \frac{0,05 \cdot (235366 + 83\,913,8)}{0,95} = 16\,804,2 \text{ кВт}$$

Количество теплоты, подводимое дымовыми газами:

$$T_2 = T_3 + T_4 + T_5 - T_1 \quad (18)$$

$$T_2 = 235366 + 83\,913,8 + 16\,804,2 - 48359 = 287725 \text{ кВт}$$

Энергетический баланс печи риформинга природного газа представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Энергетический баланс

Поток	кВт	%	Поток	кВт	%
T1	48359	14,39	T3	235366	70,03
T2	287725	85,61	T4	83913,8	24,97
-	-	-	T5	16 804,20	5,00
Итого:	336084	100,00	Итого:	336084	100,00

3.3 Гидравлический расчет реакционной зоны печи риформинга

При расчете потери напора в слое катализатора можно использовать формулу:

$$\Delta P = \frac{\gamma \cdot h \cdot \alpha \cdot \omega^2 \cdot \rho}{8 \cdot \varepsilon^3}, \quad (19)$$

где γ – коэффициент сопротивления слоя;

h - высота катализаторного слоя;

α – удельная поверхность;

ω – фиктивная скорость, равная отношению объема парогазовой смеси (ПГС) к площади поперечного сечения слоя;

$\rho = 0,690$ кг/м³ – плотность реакционной смеси;

ε – порозность слоя.

Коэффициент сопротивления каталитического слоя:

$$\gamma = \frac{133}{Re} + 2.34, \quad (20)$$

где Re – Критерий Рейнольдса, вычисляемый по формуле:

$$Re = \frac{4 \cdot \rho \cdot \omega}{\alpha \cdot \mu}, \quad (21)$$

где $\mu = 2821 \cdot 10^{-8}$ Па·с – вязкость парогазовой смеси.

Фиктивная скорость:

$$\omega = \frac{V}{n \cdot S}, \quad (22)$$

где S – площадь поперечного сечения трубы при внутреннем диаметре, равным 111 мм;

$n=504$ – количество трубок.

$$\omega = \frac{65,2}{504 \cdot 3,14 \cdot 0,0555} = 0,7 \text{ м/с}$$

$$Re = \frac{4 \cdot 0,690 \cdot 0,7}{405 \cdot 2821 \cdot 10^{-8}} = 169$$

$$\gamma = \frac{133}{169} + 2.34 = 3,13$$

$$\Delta P = \frac{3,13 \cdot 10 \cdot 405 \cdot 0,7^2 \cdot 0,690}{8 \cdot 0,612^3} = 2337,2 \text{ Па} = 0,023 \text{ кгс/см}^2$$

Полученной расчетное значение значительно ниже допустимого ($\Delta P_{\text{доп}}=5 \text{ кгс/см}^2$), что подтверждает предположение о том, что шарообразная форма катализатора снижает перепад давления в трубе печи риформинга по сравнению с цилиндрической формой [13].

Вывод: В работе выполнены расчеты материального и теплового балансов процесса пароуглекислотной конверсии природного газа на катализаторе НИАП-03-01 Ш. Количество остаточного метана в проектируемом процессе на 1 % мас. ниже, чем заявлено в регламенте, что указывает на увеличенную конверсию природного газа по сравнению с действующим процессом.

В работе осуществлен Гидравлический расчет реакционной зоны печи риформинга.

Полученной расчетное значение значительно ниже допустимого ($\Delta P_{\text{доп}}=5 \text{ кгс/см}^2$), что подтверждает предположение о том, что шарообразная форма катализатора снижает перепад давления в трубе печи риформинга по сравнению с цилиндрической формой.

Заключение

Объектом исследования представленной бакалаврской работы стала стадия каталитического риформинга установки получения метанола ООО «Томет».

В работе рассмотрены физико-химические основы процесса риформинга природного газа. Пароуглекислотная конверсия метана проводится в трубчатой печи, в присутствии никелевого катализатора, при температуре до 950°C и давлении 1,94 – 2,0 МПа и мольном соотношении пар/углерод (3,15):1.

Рассмотрена действующая технология первичного природного газа агрегатов метанола ООО «Томет»

В качестве способа модернизации существующей технологии предложено использование отечественного шарообразного катализатора марки НИАП-03-01Ш вместо зарубежного катализатора цилиндрической формы производителя KATALCO™.

Результатом применения предложенной модернизации станет:

- Снижение температуры стенки трубы и исключение образование зон перегрева реакционной массы за счет равномерной загрузки зерен катализатора в реакционных трубках, и, следовательно, равномерного потока ПГС сквозь каталитический слой;

- Предложенная форма катализаторов обеспечивает низкий перепад давлений внутри реакционной трубы, что подтверждено выполненными расчетами. Перепад давления в слое катализатора 10 м составляет 0,023 кгс/см² при допустимых 5 кгс/см².

- Температура потока на выходе из печи снизится на 10°C; Снижение температуры процесса и уменьшение перепада давления в перспективе увеличит срок эксплуатации реакционных труб;

- Уменьшится содержание метана в смеси более чем на 1%, что является свидетельством повышения конверсии процесса;

- Снижение температуры процесса и уменьшение перепада давления в перспективе увеличит срок эксплуатации реакционных труб;
- Снизится процесс коксообразования за счет снижения риска образования зон локального перегрева;
- Увеличится срок службы катализатора за счет его обтекаемой формы и высокой механической прочности.

Произведены технологические расчеты. В работе представлен материальный и тепловой балансы стадии риформинга природного газа на никелевом катализаторе марки НИАП-03-01 Ш. А также рассчитан гидравлический расчет реакционных труб печи риформинга. Согласно расчетам, увеличение реакционного пространства за счет снижения толщины стенки реакционной трубы позволит увеличить производительность печи по природному газу на 4%.

Список используемой литературы

1. Андреева М.М. Оценка оптимальных параметров работы печи пиролиза этана: автореферат дис. канд. техн. наук: 05.17.08 / Андреева Мария Михайловна. – Казань, 2008. – 16 с.
2. Афанасьев С.В., Махлай С.В., Обысов А.В., Дульнев А.В., Сергеев С.П., Рощенко О.С. Патент РФ 2535826 (Опуб. 20.12.14 г.). Способ получения синтез-газа паровой конверсией углеводородов.
3. Власов Н.М. Водородная проницаемость металлов при наличии внутренних напряжений / Н.М. Власов, И.И. Федик // Тяжелое машиностроение. – 2007. – № 3. – С. 15–18.
4. Гартман В.Л., Обысов А.В. Тенденции развития формы катализаторов конверсии углеводородов / Башкирский химический журнал. 2012. Том 19. No 5, «Коршуновские чтения».
5. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 2009. – 272 с.
6. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Дытнерского Ю.И. М: Химия 2010. – 496 с.
7. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 2004. – 576 с.
8. Парциальные реакции в газовой фазе / Электронный ресурс. URL : http://www.energyland.info/news-show-neft_gaz—37305 (10-15.05.2021)
9. Патент РФ 2357919. Способ получения синтез-газа, обогащенного водородом и монооксидом углерода, путем каталитического риформинга углеводородсодержащего сырья.
10. Постоянный технологический регламент производства метанола мощностью 550 тыс.

11. Сергеев С.П., Афанасьев С.В. Патент РФ 2664526 (Опубл. 20.08.18 г). Энергосберегающий унифицированный способ генерации синтез-газа из углеводородов.
12. Справочник нефтехимика. Под ред. Огородникова С.К. – Л: Химия, 2006 . Т.1.
13. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т.2. – Калуга: Из-во Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с.
14. Энергосберегающий унифицированный способ генерации синтез-газа из углеводородов / [Электронный ресурс] : <https://chemtech.ru/jenergoberegajushhij-unificirovannyj-sposob-generacii-sintez-gaza-iz-uglevodorodov/> (10-15.05.2021)
15. Abdalla A.M., Hossain S., Nisfindy O.B., Azad A.T., Dawood M., Azad A.K. (2018) Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review, Energy Convers. Manage. 165, 602–627.
16. Alvarez-Galvan C., Melian M., Ruiz-Matas L. Partial Oxidation of Methane to Syngas Over Nickel-Based Catalysts: Influence of Support Type, Addition of Rhodium, and Preparation Method / Frontiers in Chemistry. - March 2019. – Vol. 7, Article 104.
17. Analysis and Behavior of Steel Pipe Welded Lap Joints in Geohazard Areas / Spyros A. Karamanos, Evangelia Koritsa, Brent Keil. - Pipelines 2015. P. 349-364.
18. Analysis of tube bending deformation in petrochemical heater furnacetubes / Yufeng Ye, Xingyang Chen, Haoping Xie. - Journal of Physics: Conference Series. URL: file:///C:/Users/%D0%9E%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D1%8C%D0%BA%D0%B0/Downloads/Analysis_of_tube_bending_deformation_in_petrochemi.pdf
19. Aziz M.A.A., Setiabudi H.D., Teh L.P., Annuar N.H.R., Jalil A.A. (2018) A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 101, 139–158.

20. Cloete S., Khan M.N., Amini S. (2019) Economic assessment of membrane-assisted autothermal reforming for cost effective hydrogen production with CO₂ capture, *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 7, 3492–3510.
21. Dynamics of coking of the coil / Электронный ресурс. URL: <https://www.spe.org/en/ogf/ogf-article-detail/?art=192> (10-15.05.2021)
22. Farniaei M., Rahnema H., Abbasi M., Rahimpour M.R. (2013) Simultaneous production of two types of synthesis gas by steam and tri-reforming of methane using an integrated thermally coupled reactor: Mathematical modeling, *Int. J. Energy Res.* 38, 1260–1277.
23. 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).
24. Iaquaniello G., Antonetti E., Cucchiella B. Natural Gas Catalytic Partial Oxidation: A Way to Syngas and Bulk Chemicals Production / Natural Gas - Extraction to End Use, 2012. URL: <https://www.intechopen.com/books/natural-gas-extraction-to-end-use/natural-gas-catalytic-partial-oxidation-a-way-to-syngas-and-bulk-chemicals-production>
25. Jahangiri A., Saidi M., Mohammadi A., Sedighi M. (2017) Characterization and catalytic reactivity of LaNi_{1-x}Mg_xO_{3-δ} perovskite oxides in reforming of methane with CO₂ and O₂, *Int. J. Chem. React. Eng.* 16, 4. [Google Scholar].
26. James A. Liu. Kinetics, catalysis and mechanism of methane steam reforming / Degree of Master of Science in Chemical Engineering. - WPI Chemical Engineering Department, 2006.
27. Ma Q., Guo L., Fang Y., Li H., Zhang J., Zhao T.S., Yang G., Yoneyama Y., Tsubaki N. (2019) Combined methane dry reforming and methane partial oxidization for syngas production over high dispersion Ni based mesoporous catalyst, *Fuel Process. Technol.* 188, 98–104.

28. Nandini A., Pant K.K., Dhingra S.C. (2006) Kinetic study of the catalytic carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni–K/CeO₂–Al₂O₃ catalyst, *Appl. Catal. A*. 308, 10, 119–127.
29. Özkara-Aydınoğlu Ş., Özensoy E., Aksoylu A.E. (2009) The effect of impregnation strategy on methane dry reforming activity of Ce promoted Pt/ZrO₂, *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 24, 9711–9722. [Google Scholar]
30. Pressure, Temperature and Dwell Time Effects on Fatigue Life in 304 Stainless Steel using a R5-based Mechanistic Fatigue Model / Erinosho T. O., Lia P., Trumana C. E. *Procedia Engineering* 160 (2016), 191 – 198
31. Rostrup-Nielsen J.R., *Catalytic Steam Reforming / Catalysis Today* Vol 18, 2013. – Pp. 305-324.
32. Wang Y., Yao L., Wang Y., Wang S., Zhao Q., Mao D., Hu C. (2018) Low-temperature catalytic CO₂ dry reforming of methane on Ni-Si/ZrO₂ catalyst, *ACS Catal.* 8, 7, 6495–6506. [Google Scholar].

Технологическая схема ректификационной установки

