

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Модернизация узла вторичного риформинга в производстве аммиака

Студент

К.И. Шеюхин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

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

Аннотация

Целью выпускной квалификационной работы является создание высокопроизводительного технологического цикла стадии риформинга агрегата синтеза аммиака, обеспечивающего пониженное содержание метана в синтез-газе и использующего углекислый газ в качестве сырьевого потока.

В работе рассмотрены теоретические данные о способах проведения риформинга природного газа в синтез-газ, технология вторичного риформинга установки «Кемико», а также катализаторы, применяющиеся в ходе процесса. Рассмотрен механизм и кинетика пароокислительного риформинга метана.

В исследовательской части рассматриваются возможные варианты оптимизации работы конвертора метана, производится выбор способа модернизации действующей установки.

Расчетная часть работы включает в себя расчеты материального и теплового балансов процесса, расчет размеров реактора вторичного риформинга метана, расчет трехканального смесителя.

Выпускная квалификационная работа состоит из пояснительной записки на 52 страницах, введения, литературного обзора, также включает 15 рисунков, 8 таблиц, исследовательскую и расчетную часть, литературный список из 28 источников, включая 17 источников на иностранном языке.

Abstract

This graduation project is devoted to modernization of the secondary reforming unit in the production of ammonia based on public joint-stock company «TolyattiAzot».

The graduation work may be divided into several logically connected parts which are a theoretical overview of the process, including both general information and a description of a particular chemical plant, a research part, which describes the possible options for optimizing the process, as well as the choice of one of them and a calculation part, which contains calculations of the material and thermal balances, size calculations of the secondary ammonia reforming reactor and the calculation of the three-channel mixer.

The method of modernization proposed in this graduation project has a large number of advantages such as reducing the residual methane content in the secondary reforming product, reducing the reaction temperature by combining exothermic and endothermic processes, reducing the amount of harmful emissions into the atmosphere by partially using carbon dioxide as the raw material of the process as well as increasing the syngas output. Overall, the results suggest that this modernization should be taken into account and thoroughly considered by chemical technologists of the public joint-stock company «TolyattiAzot».

The graduation project consists of an explanatory note on 52 pages, an introduction, a literary review, including 15 figures, 8 tables, the list of 28 references including 17 foreign sources.

Содержание

Введение.....		5
...		
1	Литературный	7
обзор.....		
1.1 Способы осуществления процесса риформинга природного газа в синтез-газ.....		9
1.2 Технология вторичного риформинга природного газа установки «Кемико»	ПАО	1
«ТольяттиАзот».....		2
1.3	Катализаторы	1
процесса.....		6
1.4 Механизм и кинетика пароокислительного риформинга метана.....		1 8
2	Исследовательская	2
часть.....		5
2.1 Возможности оптимизации работы конвертора пароокислительной конверсии метана.....		2 5
2.2 Выбор способа модернизации стадии вторичного риформинга природного газа.....		3 0
3 Расчетная часть.....		3 4
3.1 Материальный баланс процесса вторичного риформинга метана.....		3 4
3.2 Тепловой баланс процесса вторичного риформинга		3

метана.....	8	
3.3 Расчет размеров реактора 2-ой ступени риформинга	4	
метана.....	2	
3.4 Расчет 3-х канального смесителя.....	4	
	4	
Заключение.....	4	
	9	
Список	используемых	5
источников.....		0

Введение

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



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

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

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

Синтез-газ (смесь H_2 и CO) является исходным сырьем для производства многих химических и нефтехимических продуктов, в том числе аммиака.

Преобладающим сырьем для производства синтез-газа по-прежнему остаются природный газ и легкие углеводороды (попутный газ или прямогонный бензин).

Основным методом переработки природного газа является паровая конверсия метана (после парциального окисления метана кислородом и автотермического риформинга, который представляет собой комбинацию парциального окисления и паровой конверсии).

В настоящий момент крупнейшим производителем аммиака в России является ПАО «ТольяттиАзот». Завод вблизи города Тольятти в 1979 году

начал производить аммиак на агрегате фирмы «Кемико», мощность установки составляет 450 тыс. тонн в год.

Целью бакалаврской работы является модернизация узла вторичного риформинга в производстве аммиака установки «Кемико» ПАО«ТольяттиАзот».

Задачи бакалаврской работы:

- рассмотреть существующие способы получения синтез-газа из природного газа;
- изучить действующую технологию вторичного риформинга природного газа: дать описание технологической схеме вторичного риформинга «Кемико», а также каталитическим системам, используемым в процессе конверсии;
- описать возможные способы модернизации действующей технологии;
- выбрать способ модернизации стадии вторичного риформинга метана;
- выполнить технологические расчеты.

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 его стоимости и доступности, а также от дальнейшего использования сингаза.

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 [13], [17].

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.

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.

Синтез-газ используют для производства метанола, получения кислородсодержащих соединений процессом гидроформилирования

(оксосинтеза), карбонилирования, карбоксилирования и другими процессами. Синтез-газ является одним из основных источников водорода.

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

«Различают три разновидности каталитической конверсии углеводородов: конверсия водяным паром, смесью водяного пара с диоксидом углерода и смесью водяного пара с кислородом (парокислородная конверсия)» [1].

В новых схемах процесса получения синтез-газа для производства аммиака используется принцип двухстадийной конверсии метана. В промышленности применяются несколько схем такого типа. По одной из них процесс складывается из следующих этапов:

- подготовка сырья (сероочистка);
- частичная паровая конверсия метана в трубчатой печи;
- полная конверсия метана во второй печи с введением воздуха;
- конверсия окиси углерода до углекислого газа на катализаторе;
- удаление углекислого газа горячим карбонатным раствором;
- очистка от окиси углерода медноаммиачным раствором под давлением 300 ат;
- синтез аммиака под давлением 350 ат.

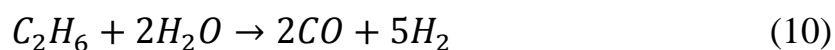
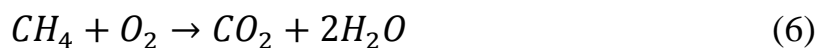
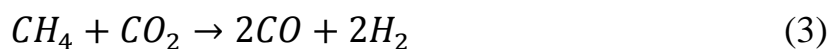
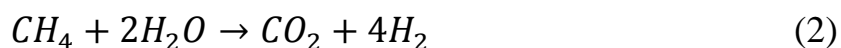
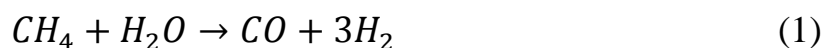
На новых заводах процесс осуществляется под давлением 3-10 ати. Применение давления дает возможность уменьшить размеры оборудования, уменьшить расходы энергии на сжатие синтез-газа, снизить расходные коэффициенты, особенно по пару и охлаждающей воде, и полнее использовать тепло газовых реакций.

В указанной схеме конверсии метана отпадает необходимость передачи тепла через металлические стенки, так как высоких температур можно достигать в конверторах второй ступени непосредственным введением в них воздуха.

«Следует отметить, что возможности использования синтез-газа далеко не исчерпаны, и в настоящее время продолжают обширные работы по изысканию новых процессов для синтеза органических соединений на базе синтез-газа» [3].

1.1 Способы осуществления процесса риформинга природного газа в синтез-газ

«Каталитическая конверсия углеводородов представляет собой технологическую комбинацию следующих химических реакций:





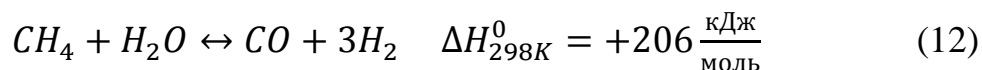
Процесс конверсии протекает на никелевом катализаторе» [9].

Равновесная концентрация конвертированного газа прямо пропорциональна температуре, давлению процесса и соотношению пар:углерод в исходной конвертируемой смеси. Процесс можно проводить в одну стадию. Однако в ряде случаев его целесообразнее вести в две ступени.

К качеству сырья предъявляются требования, регламентирующие содержание в нем примесей серы, которая отрицательно влияет на каталитический процесс парового риформинга. Содержание серы в сырье после очистки не должно превышать $5 \times 10^{-5}\%$.

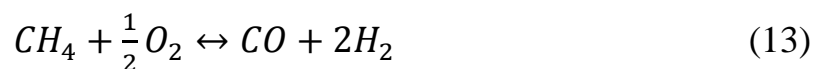
При соответствующих условиях процесс конверсии метана может достигать термодинамического равновесия. Такое состояние характеризуется определенной полнотой превращения метана. Одним из существенных факторов, способствующих конверсии метана, является температура. Чем она выше, тем меньше содержание метана в конечном газе.

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:

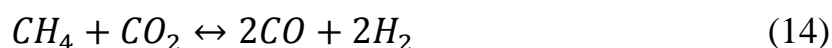


Более энергоэффективным процессом получения синтез газа является частичное каталитическое окисление метана, которое характеризуется быстрой кинетикой, экзотермичностью, что позволяет использовать реактора меньшего размера и меньшее количество перегретого до высокой

температуры пара. Кроме того, стехиометрия процесса позволяет получить синтез-газ с соотношением H_2/CO 2:1:



Также каталитический риформинг может быть осуществлен путем углекислотной конверсии (сухой конверсии):



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

Взаимодействие метана с диоксидом углерода в соотношении 1:1 на металлических катализаторах было изучено Фишером и Тропшем. Трудностью в этом процессе является загрязнение углеродом металлических катализаторов. Некоторые авторы предлагают в качестве сырья также использовать водяной пар для снижения отравления катализатора. Либо применить совместный риформинг CH_4 с CO_2 , H_2O и O_2 или CH_4 с CO_2 и O_2 , что позволит также уменьшить электропотребление.

Процессы углекислотного и парового риформинга являются высокоэндотермичными и требуют огромных энергозатрат.

Парциальное окисление метана (ПОМ) - это экзотермический процесс, который требует меньших энергетических затрат. ПОМ также обеспечивает соотношение $H_2/CO=2$, что позволяет использовать сингаз для метанола или процессов Фишера-Тропша.

Преимуществом метода ПОМ является высокая конверсия метана с превосходной селективностью по водороду при относительно высоких скоростях реакции.

Хотя в литературе имеются данные о быстрой кинетике реакции и удовлетворительной термодинамике, частичное окисление еще не получило коммерческого применения из-за проблем, вызванных сниженной селективностью процесса по СО. Это объясняется протеканием процесса переокисления, которое приводит к локальному повышению температуры на поверхности катализатора, что приводит к дезактивации катализатора вследствие его спекания и образования углерода.

Частичное окисление метана для синтеза сингаза более экономично, чем использование пара, но существуют проблемы с катализаторами, используемыми для этого процесса. Катализаторы из благородных металлов, такие как родий и платина, лучше и работают при более низких температурах, чем катализаторы из неблагородных металлов - кобальта и никеля, но они также дороже. Более дешевые катализаторы из неблагородных металлов требуют температуры выше 800 °С, что превышает температурный диапазон промышленных реакторов из нержавеющей стали. Кроме того, они дезактивируются во время реакции в результате повторного окисления и накопления кокса, побочного продукта процесса, что делает их дорогостоящими в долгосрочной перспективе.

«Разработка эффективных катализаторов для производства водорода или сингаза путем каталитического частичного окисления метана имеет большой экономический стимул, поскольку эта реакция является гораздо менее энергоемкой, чем высокоэнтальпийная реакция парового риформинга метана, которая является основной реакцией в промышленности» [12], [16], [27].

1.2 Технология вторичного риформинга природного газа установки «Кемико» ПАО «ТольяттиАзот»

Синтез аммиака на современных производствах осуществляется по схеме, представленной на рисунке 1.

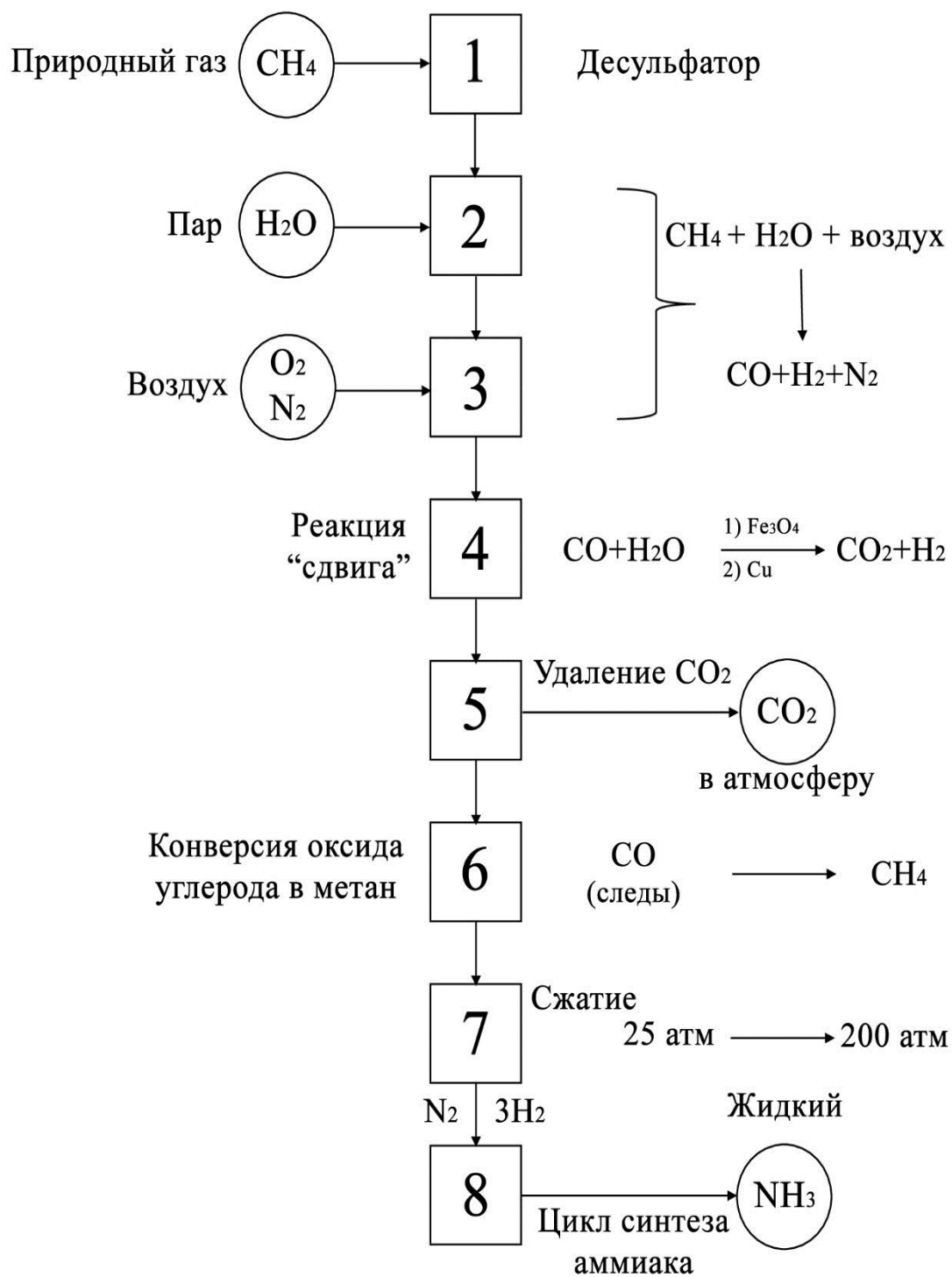


Рисунок 1 – Блок схема производства аммиака

На установке Кемико получение аммиака включает в себя следующие стадии:

Основными стадиями производства являются:

- сжатие природного газа до давления не более 43 кгс/см^2 ;
- очистка природного газа от сернистых соединений;
- паровая каталитическая конверсия метана в трубчатой печи;
- паровоздушная конверсия остаточного метана в шахтном конверторе;
- двухступенчатая конверсия окиси углерода на среднетемпературном и низкотемпературном катализаторах;
- очистка газа от CO_2 поташным раствором по методу Бенфилд;
- тонкая очистка азотоводородной смеси от окиси и двуокиси углерода путем их гидрирования;
- сжатие очищенной азотоводородной смеси до давления не более 280 кгс/см^2 ;
- синтез аммиака при давлении не более 280 кгс/см^2 .

Конверсия остаточного метана после трубчатой печи осуществляется паром и воздухом в шахтном конверторе на катализаторе.

Воздух не должен содержать сернистых соединений, фосфатов, хлора и других галогенов. Данные примеси являются каталитическими ядами для катализатора вторичного риформинга и особенно для низкотемпературного катализатора конверсии CO , куда эти примеси попадают с газом после риформинга.

Количество технологического воздуха определяется количеством азота, которое должно быть введено в газ, чтобы получить перед отделением синтеза объемное соотношение водород:азот 3:1.

После смешения паровоздушная смесь поступает в двухступенчатый подогреватель камеры конвекции трубчатой печи, где нагревается дымовыми газами до температуры $470 - 520 \text{ }^\circ\text{C}$. В конверторе метана Н-101 перед поступлением на катализатор парогазовая и паровоздушная смесь смешиваются в специальной горелке.

Вверху конвертора метана в свободном пространстве происходят реакции горения и окисления части технологического газа с кислородом воздуха. При этом выделяется тепло, необходимое для проведения конверсии остаточного метана.

Процесс конверсии метана осуществляется на никелевых катализаторах, которые представляют собой окись никеля на огнеупорном керамическом носителе с низким содержанием кремнезема. Верхний слой - термостойкий катализатор.

«Остаточное содержание метана в сухом конвертированном газе после конвертора метана составляет не более 0,55 % об.» [7].

Общий вид реакционного аппарата представлен на рисунке 2.

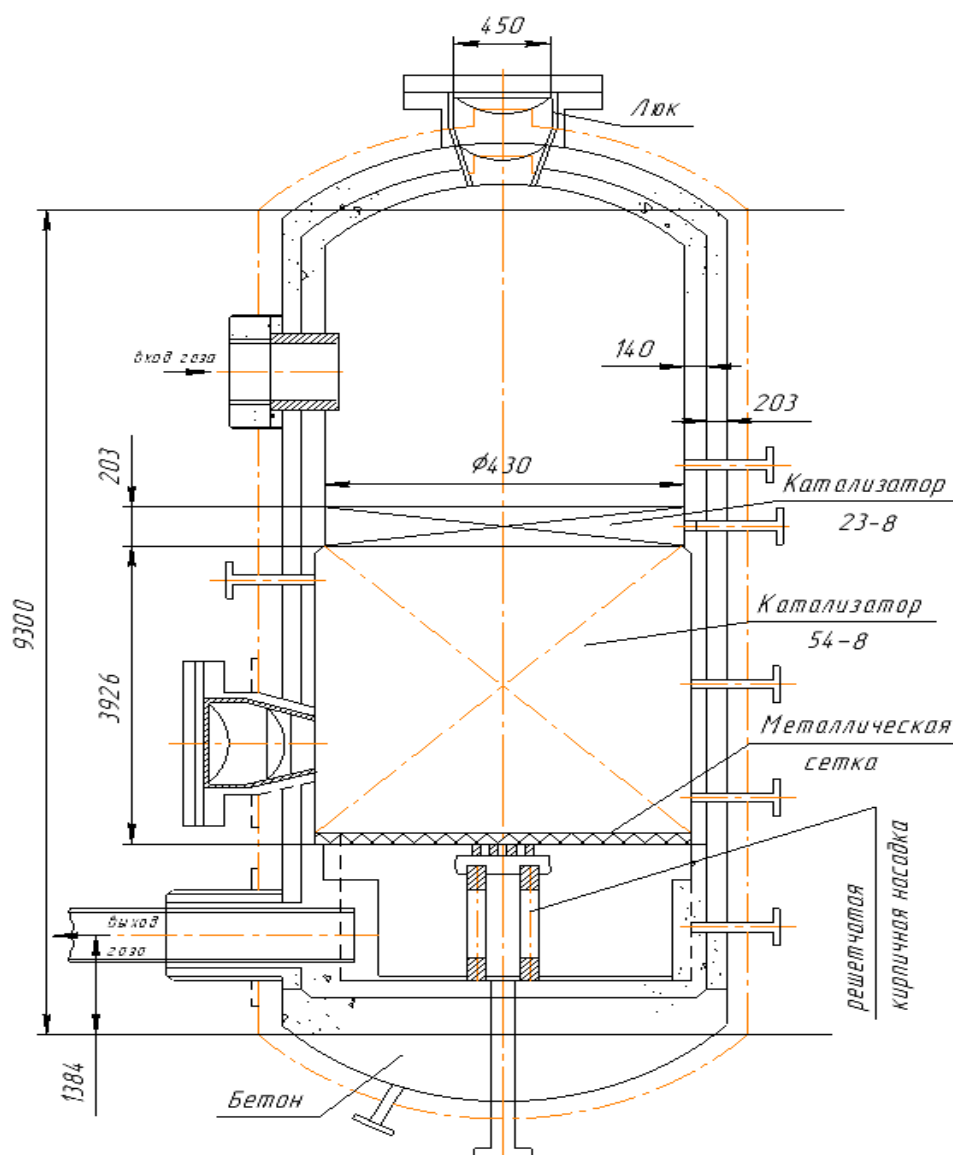


Рисунок 2 – Конвертор метана

Основные характеристики конвертора метана:

Вертикальный сварной футерованный аппарат, заполненный никелевым катализатором;

Диаметр корпуса (внутренний) - 4115 мм;

Толщина стенки - 62 мм;

Высота - 11890 мм;

Объем катализатора - 38,79 м³, из них: 7,83 м³ термостойкого;

Расчетное давление - 35 кгс/см²;

Рабочее давление - н/б 34,0 кгс/см²;

Рабочая температура - не выше 1000 °С;

Среда - парогазовая смесь;

Высота – 9,3 м;

Диаметр – 0,43 м.

1.3 Катализаторы процесса

«В качестве катализаторов процесса пароокислительной конверсии аммиака установки КЕМИКО используются катализаторы KATALCO™ 23-8EQ и 54-8Q при загрузке трубы 3 и 23 м³ соответственно» [7].

На рисунках 3-4 представлен общий вид катализатора.



Рисунок 3 – Общий вид гранул катализатора

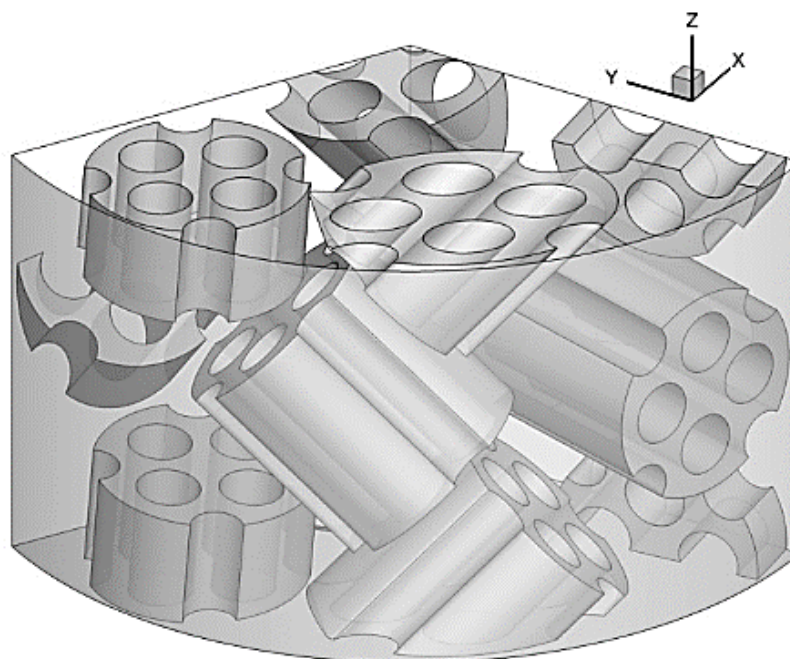


Рисунок 4 – Расположение катализатора внутри реакционных труб

Серия KATALCO 23-8 представляет собой катализатор на основе никеля на глиноземе. Данный катализатор обеспечивает как высокую стабильность, так и высокую активность. Как уверяет производитель, катализатор характеризуется высокой активностью, низким перепадом давления по высоте каталитического слоя и высокотемпературной стабильностью.

Серия KATALCO 54-8 представляет собой никель на алюминате кальция. Эти катализаторы обеспечивают высокую стабильность и высокую активность.

Характеристики вышеописанных катализаторов процесса парокислительного риформинга природного газа приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики катализаторов процесса [14]

Показатель	Ед. изм.	54-8 Q	23-8 EQ
Внешний вид	-	Цилиндры с 4 отверстиями с 4 канавками и	

		закругленными краями	
Длина	мм	17	20

Продолжение таблицы 1

Диаметр	мм	13	33
Разрушающая нагрузка (средняя разрушающая)	МПа	2,7	34,8
Насыпная плотность	кг/м ³	800	1100
Состав	% мас.	Ni = 10 SiO ₂ = до 0,15	Ni = 8 SiO ₂ = до 0,1

Ранее процесс проводился на отечественном катализаторе НИАП 03-01. Характеристики катализатора НИАП 03-01 представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики НИАП 03-01 [11]

Характеристика	Значение
Внешний вид	Гранулы цилиндрической формы с двояковыпуклыми торцами и семью отверстиями
Размеры, мм: диаметр наружный диаметр отверстий высота	16,5±0,5 3,1±0,2 14,0±0,5
Насыпная плотность ,кг/дм ³	1,0±0,1
Механическая прочность: Разрушающее усилие при раздавливании по образующей, Н, не менее	400
Массовая доля оксида никеля ,% не менее	11,0
Термостойкость, нагрев -1000°С - охлаждение – воздух, Число теплосмен , не менее	20

1.4 Механизм и кинетика парокислительного риформинга метана

Элементарные реакции и соответствующие кинетические параметры представлены в таблице 3.

Когда y_{CH_4} увеличивается до 0,71, скорость образования H_2 и CO постоянно возрастает. Однако, при достижении 0,71, количество частиц

углерода C^* внезапно возрастает и покрывает большую часть решетки. Поверхность становится перенасыщенной в основном C^* , H^* и CH_3^* , и реакция останавливается. Можно сказать, что катализатор дезактивируется из-за накопления углерода (отравления C^*) на никелевом катализаторе.

Таблица 3 – Элементарные реакции процесса парциального окисления метана

Реакция	Еа, ккал/моль
$CH_4(g) + [*] \rightarrow [CH_4^*]$	0
$[CH_4^*] \rightarrow CH_4(g) + [*]$	7,9
$[CH_4^*] + [*] \rightarrow [CH_3^*] + [H^*]$	13,8
$[CH_3^*] + [*] \rightarrow [CH_2^*] + [H^*]$	27,6
$[CH_2^*] + [*] \rightarrow [CH^*] + [H^*]$	23,2
$[CH^*] + [*] \rightarrow [C^*] + [H^*]$	4,5
$O_2(g) + 2[*] \rightarrow 2[O^*]$	0
$2[O^*] \rightarrow O_2(g) + 2[*]$	44,6
$[C^*] + [O^*] \rightarrow [CO^*] + [*]$	35
$[CO^*] \rightarrow CO(g) + [*]$	27,85
$2[H^*] \rightarrow H_2(g) + 2[*]$	23,3
$[CO^*] + [O^*] \rightarrow CO_2(g) + 2[*]$	15,2
$[H^*] + [O^*] \rightarrow [OH^*] + [*]$	19,6
$[H^*] + [OH^*] \rightarrow H_2O(g) + 2[*]$	7,7
$[O^*] \rightarrow [O_x]$	15,7
$[C^*] + [O_x] \rightarrow [CO^*] + [*]$	26,24
$[CO^*] + [O_x] \rightarrow CO_2(g) + 2[*]$	17
$[H^*] + [O_x] \rightarrow [OH^*] + [*]$	11

На рисунке 5 представлены скорости реакции в зависимости от концентрации метана (y_{CH_4}) в газовой фазе при 873 К.

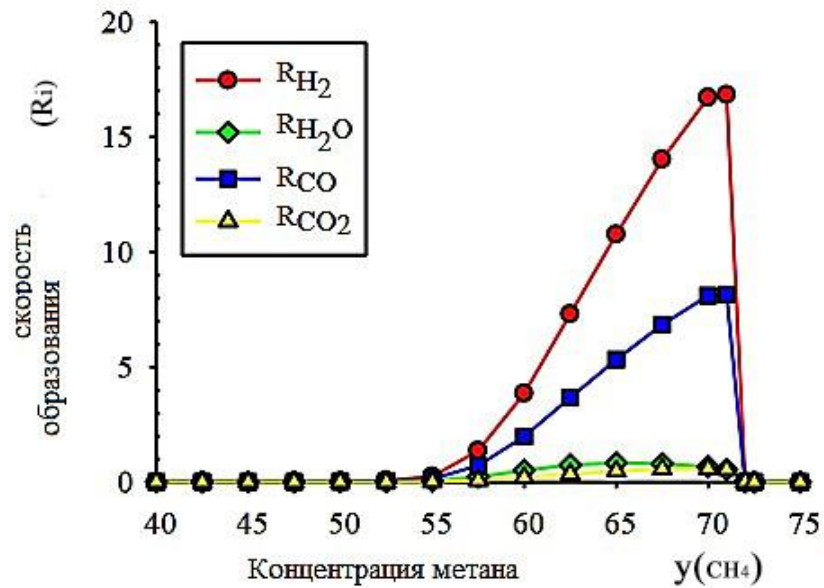
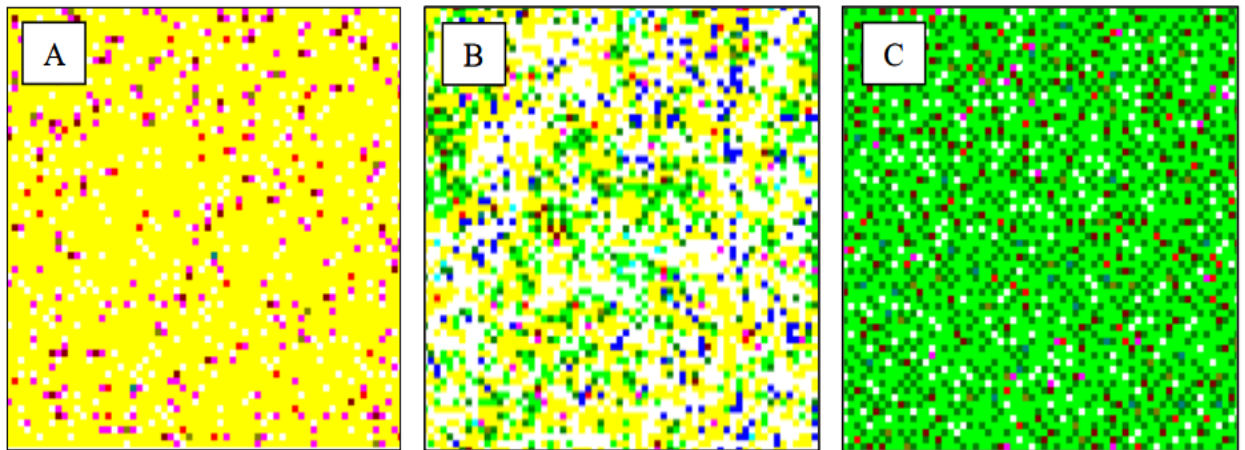


Рисунок 5 – Зависимость скорости образования продуктов от концентрации метана в потоке

На рисунке 6А показан снимок неактивного состояния поверхности никелевого катализатора, в котором поверхность отравлена Ox . На рисунке 6В показан снимок устойчивого активного состояния при $y_{\text{CH}_4} = 0,67$. В этом случае видно, что большая часть поверхности покрыта C^* , Ox и O^* , что ведет к образованию CO^* .

А затем CO^* десорбируется, оставляя один пустой сайт. Эти пустые сайты впоследствии позволяют новым входящим реактивам адсорбироваться, что приводит к продолжению реакции.

Снимок, соответствующий накоплению углерода при $y_{\text{CH}_4} = 0,75$, показан на рисунке 6С.



$$T = 873 \text{ K}, P_{\text{CH}_4+\text{O}_2} = 6 \text{ kPa}, Z = 4, D_N = 4.02, I = 0.$$

(\blacksquare = O_x, \square = Empty, \blacksquare = H*, \blacksquare = C*, \blacksquare = O*, \blacksquare = CH₄*, \blacksquare = CH₃*, \blacksquare = CH₂*, \blacksquare = CH*, \blacksquare = CO*, \blacksquare = OH*)

а – дезактивация; б – образование и десорбция СО; с – закоксовывание

Рисунок 6 – Поверхность катализатора в различные периоды работы

Селективность по H₂ и СО и молярное отношение H₂/СО показаны на рисунке 7 как функция уСН₄. Увеличение содержания метана в сырье приводит к увеличению селективности по H₂ и СО

Уменьшение содержания кислорода в сырье приводит к меньшему окислению H₂ и СО. Поэтому селективность по H₂ и СО увеличивается с ростом концентрации метана в сырье. Молярное отношение H₂/СО в продуктах также увеличивается с ростом уСН₄. Это говорит о том, что увеличение содержания метана в сырье дает больше H₂, чем СО.

Скорость образования, фракционный состав, селективность и молярное отношение H₂/СО в зависимости от температуры реакции показаны на рисунках 8-10 при уСН₄ = 0,67.

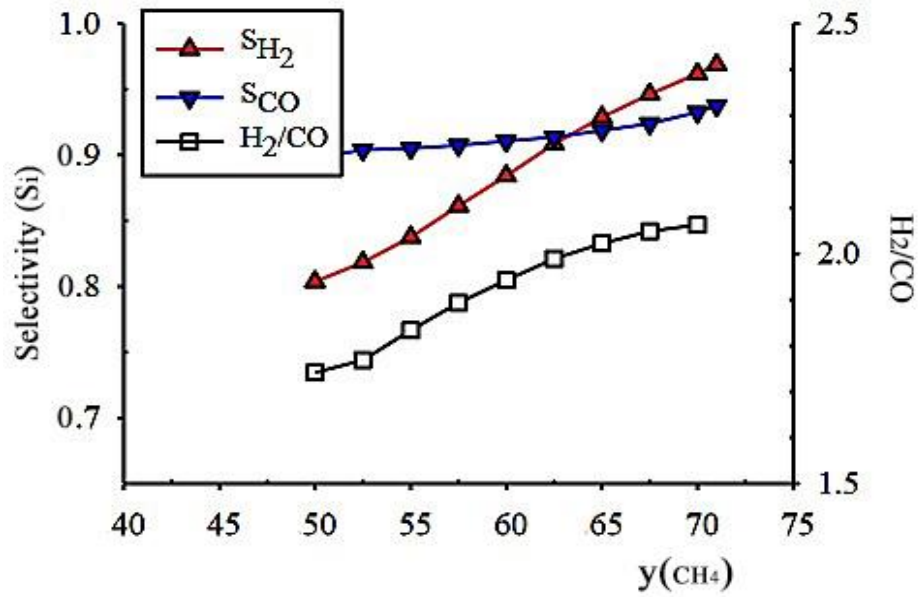


Рисунок 7 – Селективность процесса и молярное соотношение продуктов в зависимости от концентрации метана

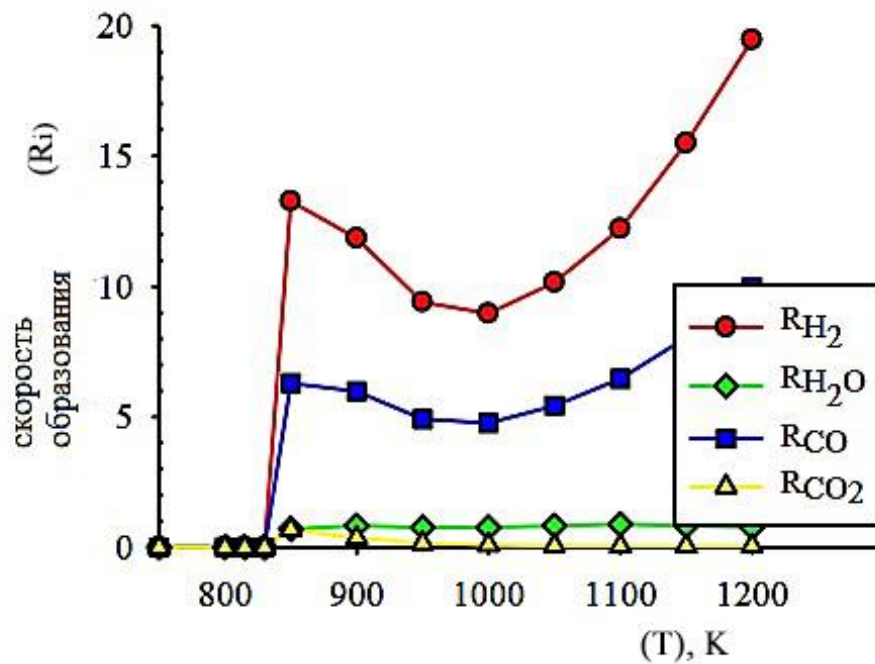


Рисунок 8– Зависимость скорости накопления продуктов от температуры

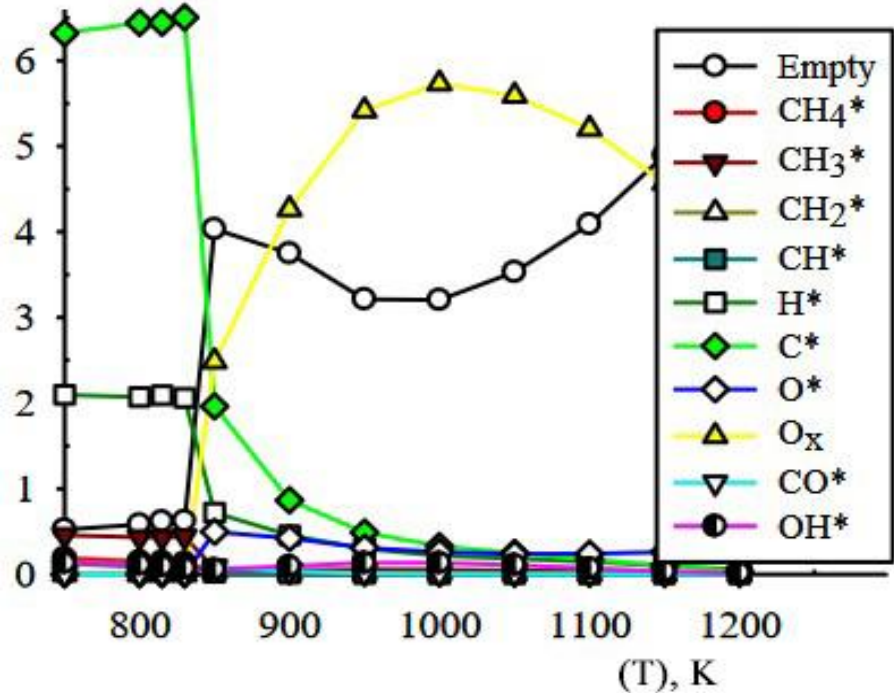


Рисунок 9 – Зависимость фракционного распределения от температуры

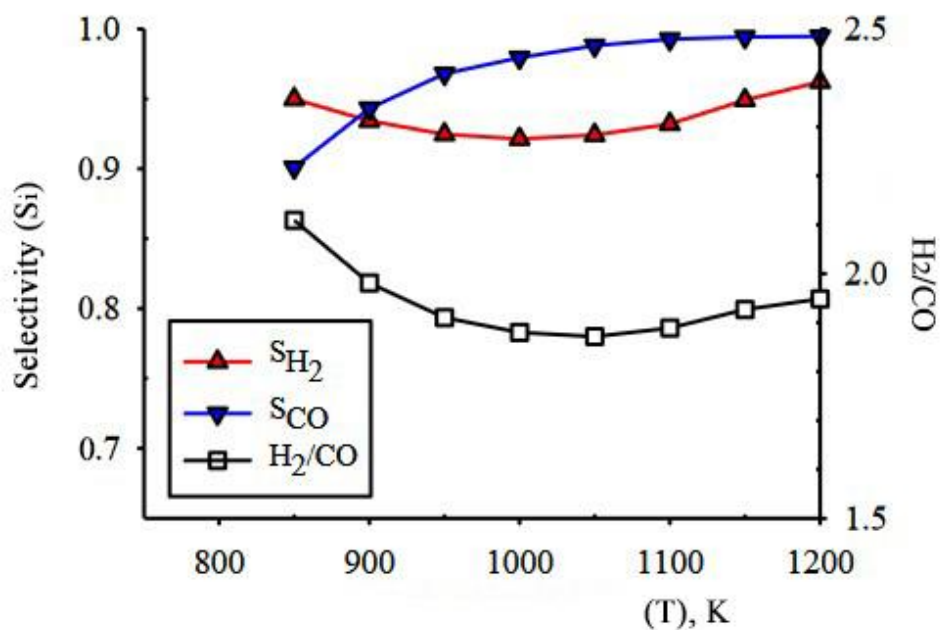


Рисунок 10 – Зависимость селективности и молярного соотношения синтез-газа от температуры

При температурах ниже 850 К катализатор дезактивируется в результате накопления углерода на поверхности никеля. Фракционное покрытие, представленное на рисунке 8, показывает, что накопление на поверхности C^* уменьшается с ростом температуры, и устойчивое реакционное состояние достигается при температуре выше 850 К.

В условиях реакции скорости образования H_2 и CO уменьшаются с ростом температуры и достигают минимальных значений при температуре около 1000 К (рисунок 8).

Выше 1000 К скорость постоянно увеличивается с ростом температуры. Это поведение тесно связано с фракционным распределением, как показано на рисунке 9. Повышение температуры приводит к образованию большего количества CO , чем H_2 .

«Поскольку при повышении температуры скорость реакции увеличивается быстрее, чем скорость образования Ox , количество Ox уменьшается с ростом температуры, что приводит к увеличению числа пустых участков. В результате скорость образования H_2 и CO увеличивается с ростом температуры» [25].

Состояние поверхности катализатора играет очень важную роль в кинетическом поведении. Ox , которая является окисленной поверхностью никеля, гораздо менее реакционноспособна, чем восстановленная или пустая поверхность.

«Таким образом, реакция протекает только в определенном диапазоне концентрации метана и температуры реакции. За пределами этого диапазона поверхность отравляется в основном оксидом никеля или углеродом» [15], [19], [22].

Вывод: был рассмотрен процесс вторичного риформинга метана производства аммиака установки «Кемико» ПАО «ТольяттиАзот», рассмотрены физико-химические основы процесса пареоислительного риформинга метана, механизм и кинетика процесса, а также применяемые катализаторы.

2 Исследовательская часть

2.1 Возможности оптимизации работы конвертора парокислительной конверсии метана

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

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

Обзор литературы показывает, что значительные усилия научного сообщества направлены на разработку подходящих катализаторов на многочисленных основах и различных методов предварительной обработки катализаторов, которые позволят увеличить выход H_2 и CO [18], [20], [23], [24], [28].

Выбор основы играет важную роль в конечной стабильности катализаторов.

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

Преыдущие 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 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. 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 углерода.

Джонс предложили следующий порядок активности катализаторов в процессе риформинга: $Ru > Rh > Ir > Pt$, 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 риформинга. Однако железо быстро окисляется в условиях реакции, а кобальт не способен выдерживать 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 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. [23] 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: $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4 > \text{Ni/ZnAl}_2\text{O}_4 > \text{Ni/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni/SiO}_2$.

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.

Кроме того, было замечено, что такие основы, как Al₂O₃ и SiO₂, позволяют постепенно окислять Ni катализаторы в процессе риформинга под давлением, тогда как использование ZrO₂ стабилизирует частицы Ni и позволяет достичь более высокой конверсии метана, чем вышеупомянутые опоры. В основном это связано с тем, что поддержка ZrO₂ позволяет накапливать воду, способствуя образованию гидроксильных групп, что способствует пароуглекислотному риформингу.

CeO₂ 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 Al₂O₃, который был предварительно модифицирован CeO₂ и La₂O₃. Они отметили, что морфологические характеристики (т.е. поверхностная дисперсия) ответственны за улучшение каталитических свойств, включая более высокую конверсию метана и дальнейшее снижение образования кокса.

CeO₂, ZrO₂ 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 .

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 четырехкратного координированного окисленного никеля. Ограниченное количество металлического никеля в этих образцах минимизирует осаждение углерода.

С другой стороны, присутствие металлического никеля необходимо для риформинга метана (рисунок 11). $\text{Ni}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ в восстановленном и невосстановленном состояниях 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.

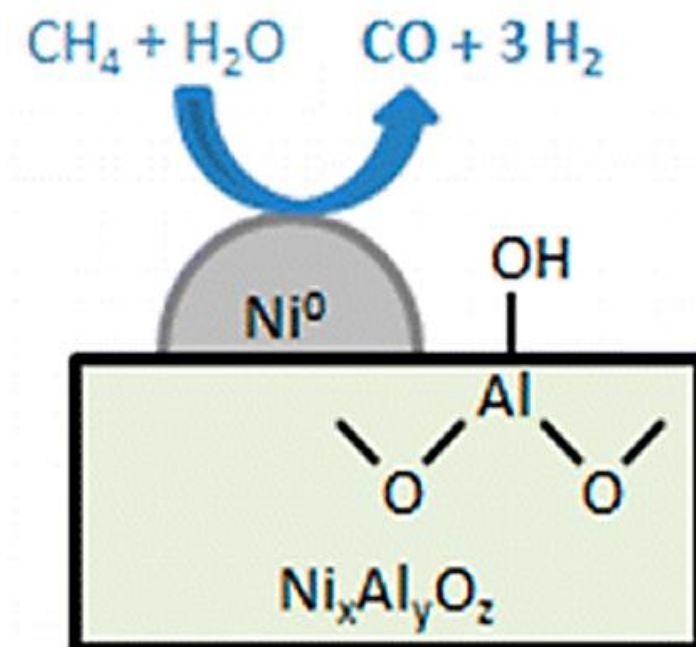


Рисунок 11 – Активные участки катализатора на основе алюминатов никеля

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

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 и селективность по H_2 за счет усиления эффекта адсорбции. Как только эти опоры поглощают CO_2 , реакционное равновесие смещается в сторону продукта.

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.

В последние годы проводились не только научные изыскания, но и работы по практическому использованию мембранных реакторов. Корпорация Air Products and Chemicals (США) в 2008 году анонсировала свои разработки в области мембранных технологий для получения синтез-газа [21].

«Была создана технологическая платформа, включающая узлы получения водорода, чистого топлива и различных химических продуктов. Керамические мембраны изготовлены из непористых сложных оксидов металлов, которые имели исключительно высокую O_2 -проводимость даже при больших градиентах кислорода и высоких температурах. Приводится также описание разработок по созданию керамических мембран, размеры которых дадут возможность их коммерческого использования» [2].

Схема мембранного реактора со стенками из материала с электронной и ионной проводимостью представлена на рисунке 12.

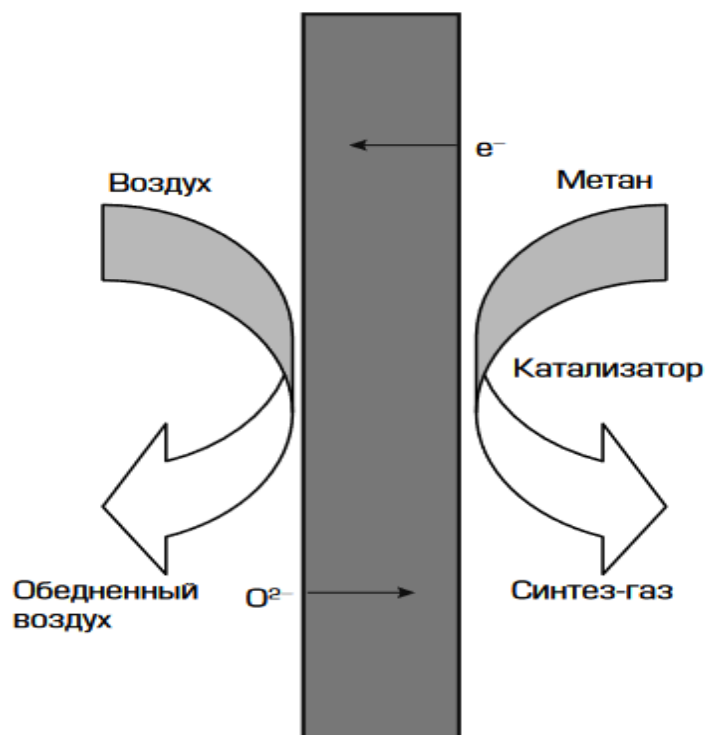


Рисунок 12 – Схема мембранного процесса окислительной конверсии метана

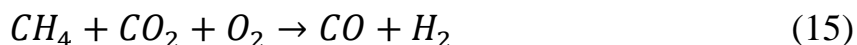
Описанные выше изобретения направлены на замену действующего оборудования процесса или значительного изменения технологической схемы риформинга. Подобные модернизации влекут за собой большие экономические затраты.

2.2 Выбор способа модернизации стадии вторичного риформинга природного газа

Были предприняты огромные усилия научного сообщества на определение возможности использования CO_2 в качестве источника углерода для производства химического сырья.

Он может быть использован для производства сингаза с метаном в качестве сопутствующего сырья путем CO₂-реформинга метана. Этот процесс является одним из потенциальных решений для сокращения выбросов CO₂ и CH₄ (двух значимых газов парникового эффекта) в больших количествах.

Однако быстрое осаждение углерода является наиболее серьезной проблемой, препятствующей коммерциализации этой реакции в промышленности. Осаждение углерода легко дезактивирует катализатор за относительно короткое время. Другим недостатком является высокая потребность в энергии для этой реакции, что приводит к высокой стоимости. Чтобы преодолеть эти недостатки, возможно сочетание реакций парциального окисления метана с углекислотным (сухим) риформингом метана:



Комбинация этих реакций может уменьшить количество осажденного углерода, так как кислород легко окисляет осажденный углерод на катализаторе. Она также может снизить общую потребность в энергии, поскольку сочетает в себе экзотермические и эндотермические реакции.

Исследование такого рода процесса было проведено в работе [26]. Результаты показывают, что выход H₂ и CO увеличивается с повышением температуры. Конверсия CH₄ и CO₂ также увеличивается с повышением температуры, но увеличение более значительно для CO₂. Эти тенденции ожидаемы, так как чем выше рабочая температура, тем выше активность катализатора. Однако замечено, что при температуре 600°C и ниже конверсия CO₂ становится отрицательной. Это указывает на то, что при более низкой температуре сгорание метана преобладает над другими возможными реакциями. Это можно объяснить с точки зрения термодинамики, поскольку реакция горения является экзотермической, что благоприятствует ей при

более низкой температуре. Очень высокое соотношение H_2/CO также подтверждает это объяснение.

Соотношение H_2/CO увеличивается с увеличением CH_4 , так как частичное окисление метана становится более доминирующим. Такая же тенденция наблюдается при увеличении содержания CO_2 . Конверсия CO_2 и соотношение H_2/CO уменьшаются из-за избытка CO_2 , что благоприятствует сухому риформингу метана. Между тем, при снижении концентрации CH_4 конверсия CO_2 увеличивается.

В качестве менее затратного способа оптимизации работы узла вторичного риформинга метана по сравнению с вышеперечисленными предлагаем осуществить возврат части диоксида углерода со стадии очистки конвертированного газа в реактор риформинга.

Ожидаемым результатом предложенного способа модернизации станет:

- снижение остаточного содержания метана в продукте вторичного риформинга;
- снижение температуры реакции за счет комбинирования экзотермического и эндотермического процессов;
- снижение количества вредных выбросов в атмосферу за счет частичного использования диоксида углерода в качестве сырья процесса;
- Увеличение выхода синтез-газа.

Схема потоков реакционного аппарата представлена на рисунке 13.

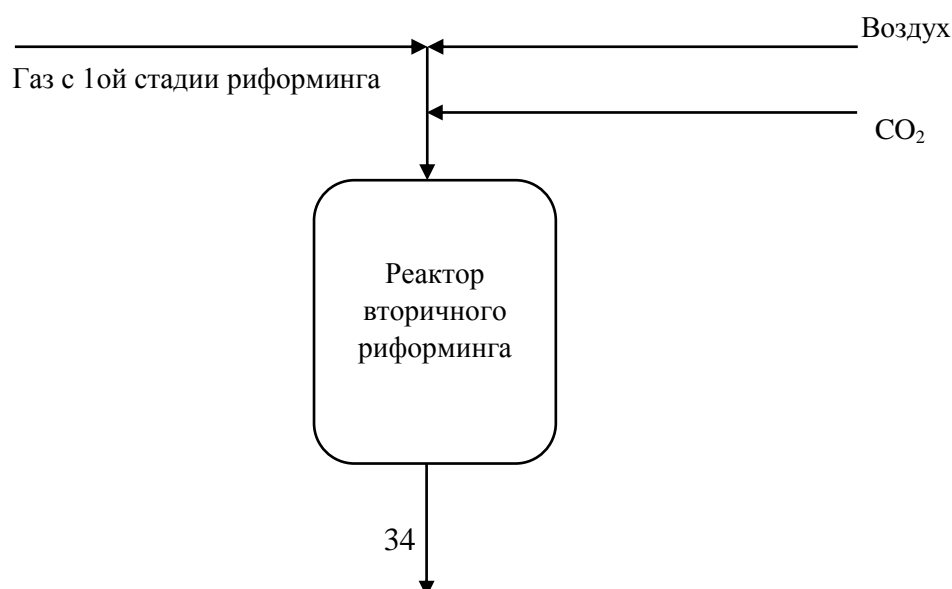


Рисунок 13 – Схема потоков риформера

Вывод: были рассмотрены различные способы модернизации установки вторичного риформинга, такие как замена конструкции основных аппаратов, применение новых катализаторов, изменение технологической схемы процесса, описаны преимущества и недостатки каждого из этих способов, а также причины, по которым их применение нецелесообразно. В качестве способа модернизации действующей технологии предложен подвод в реактор вторичного риформинга потока диоксида углерода со стадии селективной очистки газа, что позволит увеличить выход синтез-газа, снизить остаточное содержание метана в получаемом продукте, температуру реакции и количество вредных выбросов в атмосферу путем использования части диоксида углерода в качестве сырья процесса. Описаны физико-химические свойства данного процесса.

3 Расчетная часть

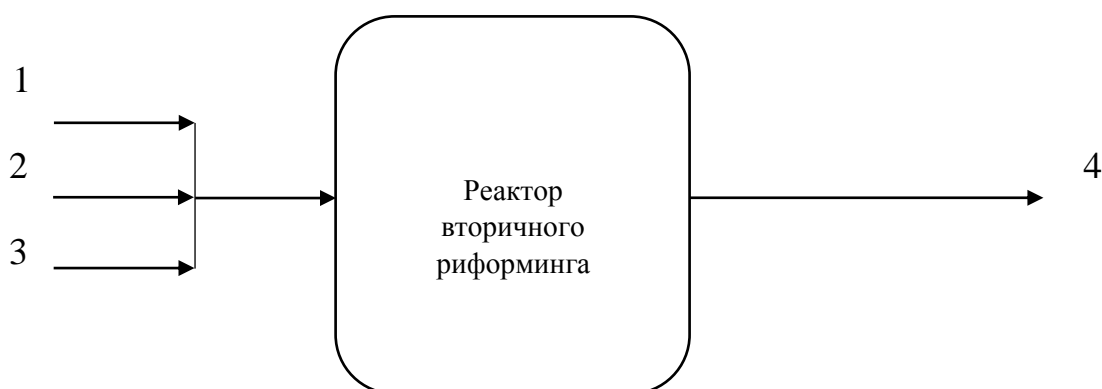
3.1 Материальный баланс процесса вторичного риформинга метана

Сырьем является частично риформированный газ со стадии первичного риформинга. Состав газа представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Состав природного газа на выходе из риформера 1-ой ступени

Компонент	Ед. изм	Значение
CH ₄	% масс.	6,85
CO ₂		18,86
CO		11,3
H ₂		5,95
N ₂		1,72
H ₂ O		55,32
Итого		100

Схема материальных потоков процесса каталитической конверсии метана представлена на рисунке 14.



G1 – конвертированный газ 1ой ступени; G2 – воздух; G3 – диоксид углерода; G4 – конвертированный газ 2-ой ступени

Рисунок 14 – Схема материальных потоков

Производительность печи по газу составляет 145 т/час.

Рассчитаем состав потока 1 по формулам [4], [8]:

$$G_{i1} = \frac{145000 \cdot W_{i1}}{100}, \quad (16)$$

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

$$g_{i1} = \frac{G_{i1}}{M_i}, \quad (17)$$

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 5.

Таблица 5 – Расчет состава природного газа на риформинг

Компонент	W_{i1}	M_i	G_{i1}	g_{i1}
CH ₄	6,85	16	9932,5	620,78
CO ₂	18,86	44	27347	621,52
CO	11,3	28	16385	585,18
H ₂	5,95	2	8627,5	4313,75
N ₂	1,72	28	2494	89,07
H ₂ O	55,32	18	80214	4456,33
Итого:	100	136	145000	10686,64

Количество воздуха, подаваемого в реактор, составляет 63000 кг/ч.

Тогда количество кислорода в составе потока G2:

$$G_{O22} = 63000 \cdot 0,21 = 13230 \text{ кг/ч}$$

$$g_{O22} = \frac{13230}{32} = 413,43 \text{ кмоль/ч}$$

Расход диоксида углерода составляет 16000 кг/ч

Количество диоксида углерода возьмем из данных работы. Отношение метан:диоксид примем равным 10:1. Такое соотношение позволяет получить синтез-газ с отношением водород/монооксид 1,7:1.

Количество диоксида углерода на установку:

$$g_{CO_2} = \frac{1386,56}{10} = 138,66 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{CO_2} = 138,66 \cdot 44 = 6096,64 \text{ кг/ч}$$

Для расчёты конвертированного газа принимаем соотношение водород/монооксид = 1,7:1, остаточное содержание метана примем равным 0,03 %.

Результаты расчёта материального баланса сведены в таблицу 6.

Таблица 6 – Состав потока G3

Компонент	W_{i4}	M_i	G_{i4}	g_{i4}
CH ₄	0,03	16	64,23	4,01
CO	23,80	28	50955,00	1819,82
CO ₂	16,75	44	35861,19	815,03
H ₂	2,88	2	6162,97	3081,49
N ₂	24,41	28	52264,00	1866,57
H ₂ O	32,13	18	68789,25	3821,63
Итого:	100	136	214096,64	14235,38

Материальный баланс процесса представлен в таблице 8.

Таблица 7 – Материальный баланс процесса

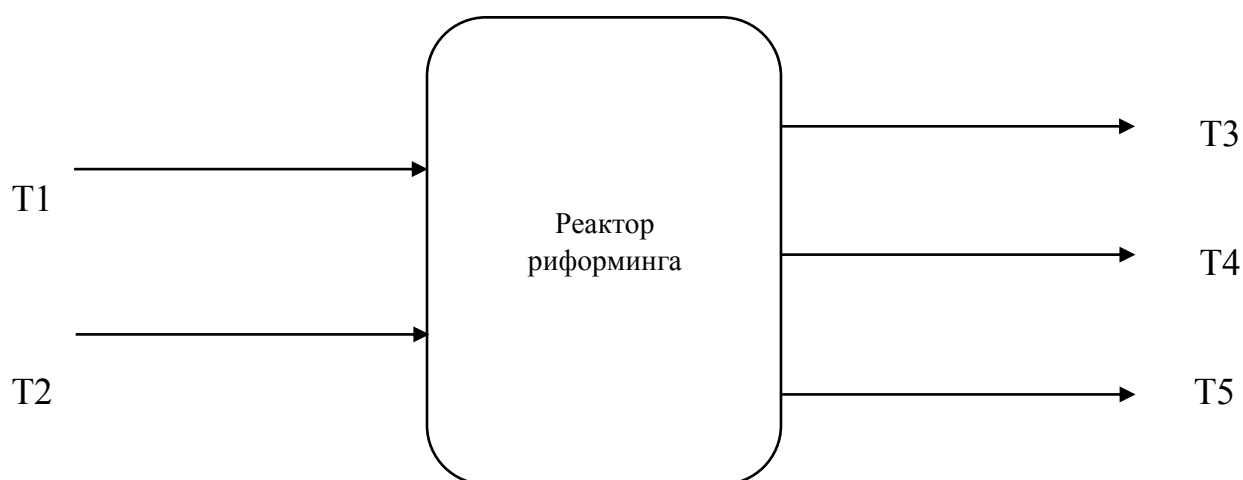
Компонент	% масс.	кг/ч	кмоль/ч	Компонент	% масс.	кг/ч	кмоль/ч
- Природный газ	-	145000	10686,64	- Конвертированный газ	-	-	-
CH ₄	6,85	9932,5	620,78	CH ₄	0,03	64,23	4,01
CO ₂	18,86	27347	621,52	CO	23,80	50955,00	1819,82
CO	11,3	16385	585,18	CO ₂	16,75	35861,19	815,03
H ₂	5,95	8627,5	4313,75	H ₂	2,88	6162,97	3081,49
N ₂	1,72	2494	89,07	N ₂	24,41	52264,00	1866,57
H ₂ O	55,32	80214	4456,33	H ₂ O	32,13	68789,25	3821,63
- Воздух	-	-	-	-	-	-	-
O ₂	21	13230	413,33	-	-	-	-
N ₂	79	49770	1777,5	-	-	-	-
- Углекислый газ	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	100	6 096,64	138,56	-	-	-	-
Итого:	-	214 096,64	13016,02	Итого:	100,00	214096,64	14235,38

3.2 Тепловой баланс процесса вторичного риформинга метана

Исходные данные к расчету теплового баланса:

- температура сырья на входе в реактор 520°C ;
- температуру конвертированного газа на выходе из печи принимаем равной 800°C ;
- тепловой эффект эндотермической реакции риформинга составляет 190 кДж/моль .

Схема тепловых потоков процесса вторичного риформинга метана на рисунке 15.



T1 – теплота, поступающая с сырьем; T2 – теплота от дымовых газов; T3 – теплота конвертированного газа; T4 – теплота, поглощаемая в процессе химической реакции; T5 – теплопотери

Рисунок 15 – 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.

Таким образом, основное уравнение теплового баланса процесса будет иметь следующий вид [5]:

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

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

$$T_i = n_i \cdot C_i \cdot t \quad (19)$$

где n_i - количество компонента, кмоль;

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

t – температура, °С.

Удельная теплоемкость компонентов рассчитывается по формуле:

$$C_i = a_i + b_i T + c_i / T^2 - \text{для неорганических компонентов} \quad (20)$$

$$C_i = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 - \text{для органических компонентов} \quad (21)$$

где a_i, b_i, c_i, d_i – коэффициенты.

Рассчитаем теплоемкость основных составляющих сырьевого потока при температуре 793 К (520 °С):

$$C_{CH_4} = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} \cdot 793 + 1,117 \cdot 10^{-6} \cdot 793^2 - \\ - 7,20 \cdot 10^{-9} \cdot 793^3 = 60,10 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{H_2O} = 30 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot 793 + 0,33 \cdot \frac{10^5}{793^2} = 29,99 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{CO_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot 793 - 8,53 \cdot \frac{10^5}{793^2} = 50,02 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{CO} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} \cdot 793 - 0,46 \cdot \frac{10^5}{793^2} = 31,58 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{H_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 793 + 0,502 \cdot \frac{10^5}{793^2} = 29,94 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

Тогда тепловой поток 1 будет равен:

$$T_1 = (620,78 \cdot 60,10 + 621,52 \cdot 50,02 + 4456,33 \cdot 29,99 + 31,58 \cdot 585,18 + 29,94 \cdot 4313,75) \cdot 520 = 181831678,34 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 50\,508,7 \text{ кВт}$$

Теплоемкости продуктов конверсии при 800 °С (1073 К), рассчитанные по формулам 8 и 9 представлены ниже:

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

$$C_{CO_2} = 52,85 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{CO} = 32,05 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{H_2} = 30,21 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

Теплота от конвертированного газа:

$$T_3 = (3821,63 \cdot 41,41 + 815,03 \cdot 52,85 + 1819,82 \cdot 32,05 + 3081,49 \cdot 30,21) \cdot 800 = 282\,196\,062,16 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 78387,8 \text{ кВт}$$

Теплота эндотермической реакции:

$$T_4 = 190000 \cdot (g_{CH_4 1} - g'_{CH_4 3}) \quad (22)$$

$$T_4 = 190000 \cdot (620,78 - 64,23) = 105744500 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 29\,373,47 \text{ кВт}$$

Примем теплотери процесса равными 5%, тогда:

$$T_5 = \frac{0,05 \cdot (T_3 + T_4)}{0,95} \quad (23)$$

$$T_5 = \frac{0,05 \cdot (29\,373,47 + 78387,8)}{0,95} = 5\,671,64 \text{ кВт}$$

Количество теплоты, подводимое дымовыми газами:

$$T_2 = T_3 + T_4 + T_5 - T_1 \quad (24)$$

$$T_2 = 78387,8 + 29\,373,47 + 5\,671,64 - 50\,508,7 = 62924,21 \text{ кВт}$$

Энергетический баланс реактора 2-ой ступени конверсии природного газа представлен в таблице 8.

Таблица 8 – Энергетический баланс

Поток	кВт	%	Поток	кВт	%
T1	50 508,70	44,53	T3	78387,8	69,10
T2	62924,21	55,47	T4	29 373,47	25,90
			T5	5 671,64	5,00
Итого:	113 432,91	100	Итого:	113 432,91	100,00

3.3. Расчет размеров реактора 2-ой ступени риформинга метана

Площадь поперечного сечения реактора риформинга метана [6]:

$$S = \frac{V}{3600 \cdot \omega}, \quad (25)$$

где ω – допустимая скорость газа в свободном сечении реактора;

V – объем газовой смеси, проходящий через свободное сечение, м³/ч:

$$V = \frac{22,4 \cdot G_c / M \cdot T \cdot 0,1}{273 \cdot P}, \quad (26)$$

где G_c – массовый расход реакционной смеси, кг/ч;

T и P – температура (°C) и давление (МПа) в реакторе, соответственно.

$$V = \frac{22,4 \cdot 214096,64 / 13 \cdot 1073 \cdot 0,1}{273 \cdot 3,5} = 41\,427 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Скорость газа принимается от 0,5 до 1 м/с. При $\omega = 9$ м/с:

$$S = \frac{41\,427}{3600 \cdot 0,9} = 12,7 \text{ м}^2$$

Диаметр аппарата:

$$D = 1,128 \cdot \sqrt{S} \quad (27)$$

$$D = 1,128 \cdot \sqrt{12,7} = 4,02 \text{ м}$$

Данное значение меньше диаметра существующего реактора, в дальнейшем в расчетах будем использовать значение внутреннего диаметра действующего аппарата, равный 4,115 м.

Высота реактора рассчитывается по формуле:

$$H = H_p + h_b + h_n, \quad (28)$$

где h_b – высота верхней части реактора над каталитическим слоем, м;

h_n – высота нижней части реактора, м;

H_p – высота реакционного слоя, м:

$$H_p = \frac{V_k}{S}, \quad (29)$$

где V_k – объем катализатора, равный объему реакционной зоны, м³.

При загрузке в реактор дополнительного количества диоксида углерода объем реакционной массы вырос на 1,075 %. Тогда и количество катализатора при сохранении скорости потока также возрастет на 1,075 %:

$$V_k = 38,79 \cdot 1,075 = 41,7 \text{ м}^3$$

Тогда высота реакционного слоя:

$$H_p = \frac{41,7}{12,7} = 3,3 \text{ м}^3$$

Тогда общая высота колонны:

$$H = H_p + h_b + h_n \quad (30)$$

При диаметре аппарата более трех метров высота верхней и нижней частей принимается равной 2 м. В случае аварийной остановки реактора реакционные газы будут скапливаться в верхней части аппарата, поэтому примем высоту верхней части аппарата, равной высоте реакционной зоны.

$$H = 3,3 + 3,3 + 3 = 8,3 \text{ м.}$$

Высота действующего аппарата составляет более 9 м. Соответственно, замена реактора для осуществления предполагаемого технического решения не требуется.

3.4 Расчет 3-х канального смесителя

Установка в реактор вторичного риформинга 3-канального смесителя предусмотрена для ввода диоксида углерода, воздуха и метана.

Плотность частично конвертированного газа на входе в реактор [10]:

$$\rho_{\Gamma} = \frac{\rho_{\text{ну}} \cdot 273 \cdot P}{T \cdot 0,1}, \quad (31)$$

где $\rho_{\text{ну}}$ – плотность газа при нормальных условиях, кг/м^3 ;

P – давление в смесителе, МПа;

T – температура потока.

$$\rho_{\Gamma} = \frac{0,605 \cdot 273 \cdot 3,3}{793 \cdot 0,1} = 6,87 \text{ кг/м}^3$$

Плотность воздуха:

$$\rho_{\text{в}} = \frac{1,205 \cdot 273 \cdot 3,3}{793 \cdot 0,1} = 13,68 \text{ кг/м}^3$$

Плотность диоксида углерода:

$$\rho_{\text{CO}_2} = \frac{1,9 \cdot 273 \cdot 3,3}{793 \cdot 0,1} = 21,58 \text{ кг/м}^3$$

Реальный объемный расход частично конвертированного газа:

$$V_{\Gamma} = \frac{22,4 \cdot g_{\Gamma} \cdot \rho_{\text{НУ}}}{\rho_{\Gamma}} \quad (32)$$

$$V_{\Gamma} = \frac{22,4 \cdot 10686,64 \cdot 0,605}{6,87} = 21\,080,8 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$$

Реальный расход воздуха:

$$V_{\text{В}} = \frac{22,4 \cdot (413,33 + 1777,5) \cdot 1,205}{13,68} = 4\,322,7 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$$

Реальный расход диоксида углерода:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{22,4 \cdot 138,56 \cdot 1,9}{21,58} = 273,26 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$$

С запасом принимаем:

$$V_{\Gamma} = 25000 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$$

$$V_{\text{В}} = 5000 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$$

$$V_{CO_2} = 1000 \frac{m^3}{ч}$$

Диаметр трубопровода подачи частично конвертированного природного газа:

$$d = \sqrt{\frac{V_r}{0,785 \cdot \omega}}, \quad (33)$$

где ω – скорость на выходе из трубопровода, м/с.

$$d = \sqrt{\frac{25000/3600}{0,785 \cdot 60}} = 0,383 \text{ м}$$

Диаметр трубопровода подачи воздуха рассчитывается исходя из площади поперечного сечения трубопровода подачи газа, т.к. трубопровод подачи природного газа располагается внутри трубопровода подачи воздуха.

Теоретически необходимая площадь поперечного сечения трубопровода подачи воздуха:

$$F_{в \text{ теор}} = \frac{V_B}{\omega} \quad (34)$$

$$F_{в \text{ теор}} = \frac{5000/3600}{60} = 0,023 \text{ м}^2$$

Площадь поперечного сечения трубопровода природного газа:

$$F_r = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad (35)$$

$$F_r = \frac{3,14 \cdot 0,383^2}{4} = 0,115 \text{ м}^2$$

Площадь поперечного сечения трубопровода подачи воздуха:

$$F_B = 0,115 + 0,023 = 0,138 \text{ м}^2$$

Диаметр трубопровода подачи воздуха:

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,138}{3,14}} = 0,419 \text{ м}$$

Аналогично рассчитываем трубопровод подачи диоксида углерода.

Теоретически необходимая площадь поперечного сечения трубопровода диоксида углерода (скорость подачи в 1,5 р меньше):

$$F_{CO_2 \text{ теор}} = \frac{1000/3600}{40} = 0,007 \text{ м}^2$$

Площадь поперечного сечения трубопровода подачи воздуха:

$$F_B = \frac{3,14 \cdot 0,419^2}{4} = 0,137 \text{ м}^2$$

Площадь поперечного сечения трубопровода подачи диоксида углерода:

$$F_{CO_2} = 0,007 + 0,137 = 0,144$$

Диаметр трубопровода подачи диоксида углерода:

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,144}{3,14}} = 0,428 \text{ м}$$

Вывод: были произведены технологические расчеты материального баланса процесса вторичного риформинга метана, включающего данные о составе природного газа на выходе из риформера первой ступени, а также схему материальных потоков процесса, теплового баланса процесса вторичного риформинга метана, включающего схему тепловых потоков процесса, произведен расчет реактора второй ступени риформинга метана с учетом предложенной модернизации, который показал отсутствие необходимости замены действующего реактора, произведен расчет трехканального смесителя, устанавливаемого в реактор вторичного риформинга для ввода диоксида углерода, воздуха и метана.

Заключение

В представленной бакалаврской работе был рассмотрен процесс вторичного риформинга метана производства аммиака установки «Кемико» ПАО «ТольяттиАзот».

В работе рассмотрены физико-химические основы процесса пароокислительного риформинга метана, в том числе механизм и кинетика процесса, а также применяемые катализаторы.

Вторичный риформинг установки «Кемико» конверсия метана проводится в шахтном реакторе в присутствии никелевого катализатора, при температуре около 1000°C и давлении 3,5-4,2 МПа. В качестве катализаторов процесса используются марки KATALCO™ 23-8EQ и 54-8Q.

В качестве способа модернизации существующей технологии предложен подвод в реактор вторичного риформинга поток диоксида углерода со стадии селективной очистки газа. Соотношение метан:диоксид принимается равным 10:1. Такое соотношение позволяет получить синтез газ водород/монооксид равно 1,7:1.

Результатом применения предложенной модернизации станет:

- снижение содержания неконвертированного метана до 0,03 % мас.;
- снижение температуры реакции риформинга до 800 °С за счет совмещения эндо- и экзотермических процессов пароокислительной конверсии с углекислотной;
- снижение выбросов диоксида углерода.

Произведены технологические расчеты.

В работе представлен материальный и тепловой балансы стадии вторичного риформинга метана установки «Кемико» ПАО «ТольяттиАзот». Определены основные размеры реактора, необходимые для проведения модернизированного процесса, которые не превышают размеров действующего реактора.

Список используемых источников

1. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза: Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1985. – 608 с., илл.
2. Гимаева А.Р., Хасанов И.И. Методы получения синтез-газа для производства метанола / ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПРОДУКТЫ. - НефтеГазоХимия. Т. 1. – 2018.
3. Гудков С.Ф. Переработка углеводородов природных и попутных газов. – М.: Изд-во нефтяной и горно-нефтяной литературы, 1960.
4. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М.: Химия, 1988. – 272 с.
5. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Дытнерского Ю.И. М: Химия 1991. – 496 с.
6. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576 с.
7. Постоянный технологический регламент № КЕМИКО – 4Р Книга №1, ОАО «Тольяттиазот», 2002.
8. Справочник нефтехимика. Под ред. Огородникова С.К. – Л: Химия, 1978. Т.1.
9. Степанов А.В. Получение водорода и водород содержащих газов. -Киев: Наук. Думка, 1982. -312 с.
10. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т.2. – Калуга: Из-во Бочкаревой Н., 2003. – 884 с.
11. ТУ 2171-006-00209510-2007. Катализатор НИАП-03-01. Технические условия.
12. Al-Sayari S.A., 2013. Recent developments in the partial oxidation of methane to syngas. The Open Catalysis Journal 6, 17–28.

13. 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.
14. Ammonia plant performance / [Электронный ресурс] // [URL]: <https://matthey.com/-/media/files/markets/jm-ammonia-market-brochure-c2018.pdf>
15. Cortés J., Valencia E., Araya P., 2014. Monte Carlo simulations in the preferential oxidation of carbon monoxide on a copper-ceria catalyst. *Chemical Physics Letters* 612, 97–100
16. Hu Y.H., Ruckenstein E., 1996. Transient kinetic studies of partial oxidation of CH₄. *Journal of Catalysis* 158, 260–266.
17. 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>
18. 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]
19. Larimi A.S., Alavi S.M., 2012. Partial oxidation of methane over Ni/CeZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts. *International journal of Chemical Engineering and Applications* 3, 6–9.
20. 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.
21. Metanol: obzor tekhnologiy (Methanol: a review of technologies) Available at:

http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=802&cat_id=&sword=%EC%E5%F2%E0%ED%EE%EB

22. Nam H.O., Hwang I.S., Lee K.H., Kim J.H., 2013. A first-principles study of the diffusion of atomic oxygen in nickel. *Corrosion Science* 75, 248–255.

23. 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.

24. Özkara-Aydinoğlu 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]

25. Pruksawan S., Kitiyanan B., Ziff R.M. Partial Oxidation of Methane on a Nickel Catalyst: Kinetic Monte-Carlo Simulation Study / [URL]: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1601/1601.05064.pdf>

26. Usman O., Kawi S. and Hidajat K. Syngas Production by Oxy-CO₂ Reforming of Methane over PdNi Catalyst / [URL]: <http://www.nacatsoc.org/21nam/data/papers/Paper2279.pdf>

27. Wang Y., Wang W., Hong X., Li B., 2009. Zirconia promoted metallic nickel catalysts for the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catalysis Communications* 10, 940–944.

28. 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