

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)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов органического и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Оптимизация технологии получения синтез-газа на агрегатах аммиака на
ПАО «ТОАЗ»

Студент

А.В. Безладнов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.т.н., доцент, П.П. Капустин

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

Содержание

Введение.....	4
1 Литературный обзор	8
1.1 Синтез газ и способы его получения.....	8
1.1.1 Частичное окисление и газификация углеводородов или твердого сырья.....	10
1.1.2 Частичное окисление углеводородного сырья	10
1.1.3 Газификация угля и лигнита.....	15
1.2 Конверсия монооксида углерода.....	16
1.2.1 Стадия конверсии.....	17
1.2.2 Селективное окисление	19
1.2.3 Удаление оксидов углерода	19
1.3 Окончательная очистка.....	22
1.3.1 Медный щелок.....	22
1.3.2 Криогенная очистка	23
1.3.3 Поглощение при перепаде давления.....	24
1.3.4 Метанирование.....	24
1.3.5 Метанолирование.....	26
1.4 Термодинамика процесса конверсии и методы снижения энергозатрат в производстве технологических газов.....	26
1.5 Устройство и узкие места печи риформинга	31
1.5.1 Основные элементы трубчатых печей риформинга.....	31
1.5.2 Реакционные трубы высокого давления.....	32
1.5.5 Устройство многорядной трубчатой печи.....	34
1.6 Основные технологические решения перевооружения агрегата аммиака	38
1.6.1 Узел редуцирования и подогрева природного газа	38
1.6.2 Техническое перевооружение системы утилизации тепла дымовых газов печи риформинга.....	41

2	Предложение по оптимизации процесса получения синтез газа	48
3	Расчетная часть.....	53
3.1	Расчет базового материально-теплового баланса трубчатой печи.....	53
3.2	Кинетический расчет реакционных труб.....	66
3.2.1	Результаты кинетического расчета. Трубы 121×16 мм.....	67
3.2.2	Результаты кинетического расчета. Трубы 125×12 мм.....	69
3.3	Расчет гидравлического сопротивления слоя катализатора в реакционных трубах.....	71
3.4	Экономическая эффективность	77
	Заключение	87
	Список используемой литературы	90

Введение

Актуальность и научная значимость настоящего исследования

Увеличение производительности и надежности основных узлов крупнотоннажных агрегатов по производству аммиака из синтез-газа является одной из наиболее значимых и перспективных задач на данный момент. Агрегат по производству аммиака состоит из четырех отделений на каждом из которых выполняется отдельная технологическая стадия производства. Одним из главных реакторов на производстве является трубчатая печь, находящаяся на отделении риформинга, где в результате парового риформинга метана получают синтез-газ. Трубчатая печь является одним из самых больших и сложных реакторов на агрегате. Главными элементами печи являются реакционные трубы, параметры и физические возможности которых на прямую влияют на надежность и основные параметры эффективности всего агрегата.

На данный момент одним из перспективных подходов к увеличению производительности и надежности реакционных труб является применение инновационных исследований в сфере нефтехимии и нефтепереработки, основным уклоном которых является разработка новых материалов – сплавов.

Объект исследования: промышленное получение синтез-газа.

Предмет исследования: получение синтез-газа при использовании модернизированных реакционных труб с измененными параметрами.

Целью настоящей работы является: разработка технического решения, способного увеличить эффективность, производительность и надежность реакционных труб на отделении получения синтез-газа, составляющего часть агрегата по производству аммиака.

Гипотеза исследования состоит в: предположении о возможности использования новых сплавов и современных технологий может существенно увеличить срок службы реакционных труб, увеличить

производительность трубчатой печи и снизить расходный коэффициент всего агрегата.

Для успешной реализации поставленной цели были сформулированы **следующие задачи:**

- Провести анализ научно-технической информации в сфере производства синтез-газа и устройства трубчатых печей риформинга природного газа.
- Исследовать современные методы увеличения эффективности, производительности и надежности основных узлов трубчатых печей риформинга.
- Произвести расчет материально-теплого баланса трубчатой печи риформинга.
- Произвести кинетический и гидравлический расчет реакционных труб, выполненных из современного сплава, доказывающий их установку технически целесообразным решением.
- Рассчитать технико-экономическую эффективность предлагаемой оптимизации печи риформинга.

Методы исследования: в работе были использованы эмпирические и теоретические методы, позволившие накопить информационную базу, для расчета материально-теплого баланса и кинетики реакционных труб.

Научная новизна исследования заключается в:

- Внедрении реакционных труб из принципиально нового металлического сплава.
- Уменьшении толщины стенки реакционной трубы за счет более высоких показателей прочности у принципиально нового сплава.
- Увеличение общего реакционного объема трубчатой печи риформинга, и в следствии увеличение производительности, за счет применения новых реакционных труб, с меньшей толщиной стенки.

Практическая значимость исследования заключается в предложении оптимизации реакционных труб, являющихся главными элементами в

трубчатой печи, с целью увеличения надежности, производительности и эффективности агрегата.

Достоверность и обоснованность результатов оптимизации обеспечивались: результатами расчетов, произведенных на действующем агрегате.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в:

- Поиске информации для теоретического обоснования научной работы.
- Сбор данных для проведения комплексных расчетов, связанных с темой исследования.
- Выполнении расчетов, необходимых для выполнения поставленных задач.
- Анализе полученных результатов и оформлении выводов.

Апробация и внедрение результатов велись в течение всего исследования. Его результаты докладывались на следующих конференциях:

— V Всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов, аспирантов «Энергоэффективность и энергобезопасность производственных процессов» (ЭЭПП-2019), Тольятти, 2019

— Всероссийская студенческая научно-практическая междисциплинарная конференция «Молодежь.Наука.Общество», Тольятти, 2020

— Научно-практическая конференция «Студенческие Дни науки в ТГУ», Тольятти, 2021

На конференциях представлены доклады по теоретической и практической частям диссертационной работы. По результатам конференций опубликованы тезисы в сборнике конференции:

А.В. Безладнов. Оптимизация системы утилизации тепла дымовых газов печи риформинга на агрегатах по производству аммиака АМ-76 // Сборник конференции «Молодежь.Наука.Общество». 2021. С. 687.

На защиту выносятся:

- Предложение по оптимизации основного аппарата на отделении риформинга природного газа, путем внедрения реакционных труб с лучшей теплоотдачей, термостойкостью и с увеличенным внутренним диаметром.
- Кинетический расчет, доказывающий целесообразность внедрения новых реакционных труб.
- Предложение по увеличению общего реакционного объема трубчатой печи риформинга, и в следствии увеличение производительности, за счет применения новых реакционных труб, с меньшей толщиной стенки

Структура магистерской диссертации.

Работа состоит из введения, 3 разделов, заключения, содержит 19 рисунков, 32 таблицы, 20 формулы, список используемой литературы (71 источник). Основной текст работы изложен на 96 страницах.

1 Литературный обзор

1.1 Синтез газ и способы его получения

Термин «синтез-газ» используется для газовых смесей, которые являются сырьем для синтеза химических промежуточных продуктов, таких как метанол, оксо-альдегиды и так далее. Обычно он обозначает смесь монооксида углерода и водорода, содержащую небольшие количества CO_2 и метана. Синтез-газ - важнейшее химическое сырье [6]. Его можно использовать как смесь CO и H_2 в надлежащем соотношении, как в процессах синтеза метанола и гидроформилирования, или как источник чистого CO , как в синтезе уксусной кислоты из метанола и в реакциях карбонилирования, или как источник чистого водорода в реакциях синтеза и гидрирования аммиака.

Производство синтез-газа из легких углеводородов обычно инициируется двухступенчатым процессом, состоящим из так называемого первичного и вторичного риформинга. Сырье, которое может варьироваться от природного газа до тяжелой нефти, смешивается с паром в количестве (обычно выражаемом отношением пара к углероду), определяемом свойствами сырья и условиями эксплуатации. Типичный диапазон составляет 2,5-4 моль пара на моль углерода в сырье [1]. Пароуглеродная смесь сначала пропускается через первичный (трубчатый) риформер, который нагревается при сжигании топлива. Исходный материал преобразуется в смесь оксидов углерода, водорода и не превращенного метана. Эта смесь далее реагирует с воздухом во вторичном риформинге, который является адиабатическим реактором [25]. Типичные температуры на выходе из двух ступеней составляют 750 – 820 °C от первичного риформера и 950 – 1025 °C от вторичного риформера.

Давление на современных установках обычно составляет около 25 – 35 бар. Перед риформингом углеводородное сырье должно быть очищено для

удаления соединений, таких как сера, которые являются ядовитыми для катализатора риформинга и последующих катализаторов [29].

Конверсии метана способствует высокая температура, низкое давление и высокое содержание пара. Общее преобразование является сильно эндотермическим, и в процесс должно быть добавлено тепло. Поэтому реакцию проводят в трубках реактора, которые нагревают снаружи путем сжигания топлива [31]. Трубки реактора изготовлены из высоколегированной стали и заполнены катализатором на основе никеля. Особые проблемы первичных риформеров связаны с риском образования углерода и отравлением катализатора, особенно серой [2].

При вторичном риформинге, газ из первичного трубчатого риформера адиабатически реагирует с воздухом над катализатором на основе никеля. Таким образом, остаточный метан в технологическом газе снижается до низкого уровня, и в то же время добавляется азотная часть синтез-газа аммиака [42]. В большинстве случаев количество воздуха регулируется таким образом, что стехиометрическое отношение водорода к азоту, равное 3,0, получается в синтез-газе после конверсии монооксида углерода и очистки газа. Вторичный риформинг проводится в адиабатическом сосуде с футеровкой. Газ из первичного риформера обычно при температуре около 800 °С и содержащий 8-12 объемных процентов (сухого) остаточного метана смешивают в горелке с предварительно нагретым воздухом. Частично прореагировавшая смесь проходит через слой катализатора, где реакции завершаются. Газ покидает реактор при температуре около 1000 °С с содержанием остаточного метана обычно 0,3-1,0 объемных процентов (в сухом состоянии).

В качестве альтернативы комбинации первичного и вторичного риформинга были разработаны процессы, в которых все превращения происходят в оборудовании, аналогичном вторичному риформеру, но в которых окислителем является не воздух, а кислород или обогащенный кислородом воздух. Паровой риформинг впервые был использован для

производства синтез-газа аммиака в начале 1930-х годов [43]. Во время Второй мировой войны этот процесс стал доминирующим в аммиачной промышленности США, когда природный газ стал предпочтительным сырьем.

1.1.1 Частичное окисление и газификация углеводородов или твердого сырья

Некаталитическое частичное окисление или газификация углеводородов или твердого сырья являются альтернативами паровой конверсии и автотермической конверсии для производства синтез-газа. В отличие от процессов риформинга, которые принимают в качестве сырья только легкие углеводороды (вплоть до нефти), процессы частичного окисления и газификации являются очень гибкими по отношению к сырью [44]. Эти процессы фактически использовались для всех типов сырья, включая природный газ, жидкие углеводороды, включая нефть и тяжелую нефть, а также уголь и лигнит. Процессы, в которых газообразные или жидкие углеводороды рассматриваются как «процессы частичного окисления», тогда как обработка твердых материалов называется «процессами газификации».

1.1.2 Частичное окисление углеводородного сырья

В процессах частичного окисления углеводородное сырье реагирует с кислородом или кислородсодержащим газом при высокой температуре и обычно высоком давлении с образованием газа, содержащего водород, оксиды углерода, некоторое количество пара и следы метана и примесей, таких как сероводород [46]. Процесс не чувствителен к сере, как и процесс риформинга, поэтому десульфурация исходного сырья не является обычной практикой.

Происходящие реакции могут быть представлены следующими упрощенными уравнениями, представленными на рисунке 1.

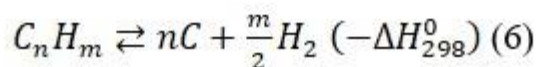
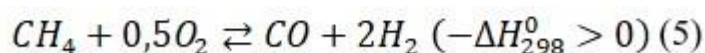
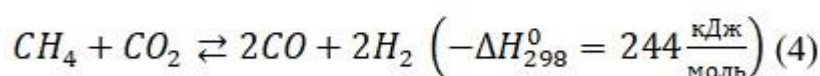
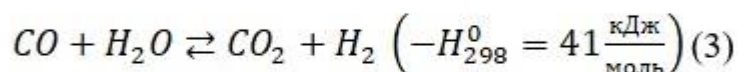
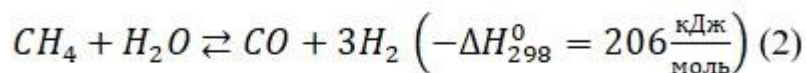
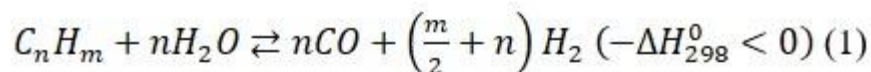


Рисунок 1 – Уравнения реакций частичного окисления углеводородного сырья

Углеводородное сырье реагирует с кислородом и паром в соответствии с реакциями (1) и (5), и реакция метанирования (2) и реакция сдвига (3) переходят в состояние, близкое к равновесному. Важно избегать чрезмерного образования сажи, показанного уравнением (6). В общем, было обнаружено, что образование сажи может быть разумно подавлено - но никогда полностью не устранено даже с легким сырьем, таким как природный газ, - если атомное отношение кислород/углерод сохраняется выше 1, и, если температура реакции выше примерно 1300 °С. На ранних установках давление реакции было низким, но в более поздних конструкциях использовалось давление до 80 бар [45].

Одним из важных требований к составу конвертированного газа является допустимое количество остаточного метана. В зависимости от цели процесса и перехода к стадии оценки метана в сухом газе она составляет от 0,3 до 3% об.

На рисунке 2 представлен график зависимости равновесного содержания остаточного метана в конвертированном газе от количества водяного пара в исходной смеси при различных давлениях. Не зависимо от давления снижается концентрация остаточного метана в конвертированном газе при увеличении содержания водяного пара в исходной смеси и неизменных прочих [8].

Графики зависимости равновесного состава конвертированного газа от температуры для различных условий проведения реакции (1) приведены на рисунке 3.

На рисунке 4а показано, как должны меняться отношение $H_2O : CH_4$ и температура на выходе из трубчатой печи при различных давлениях, чтобы содержание метана в газе после шахтного реактора не превышало 0,3% и 0,5% об [10]. На рисунке 4б показано оптимальное отношение пар:газ с точки зрения энергетики процесса.

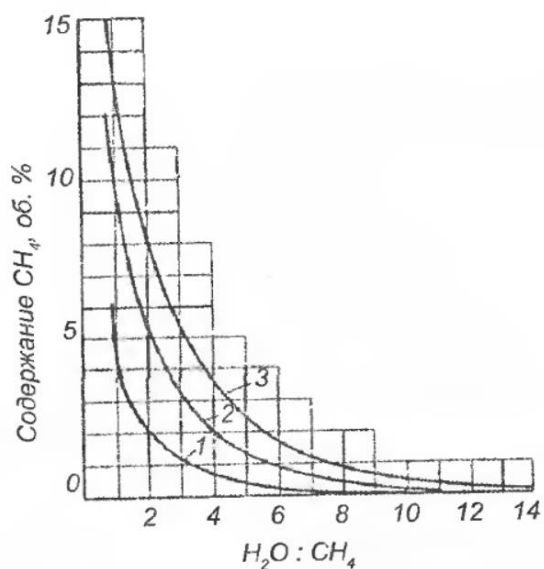


Рисунок 2 – Зависимость концентраций остаточного метана от отношения $H_2O : CH_4$ при каталитической конверсии ($T = 827 \text{ }^\circ\text{C}$):
1 – при 10 атм; 2 – при 20 атм; 3 – при 30 атм

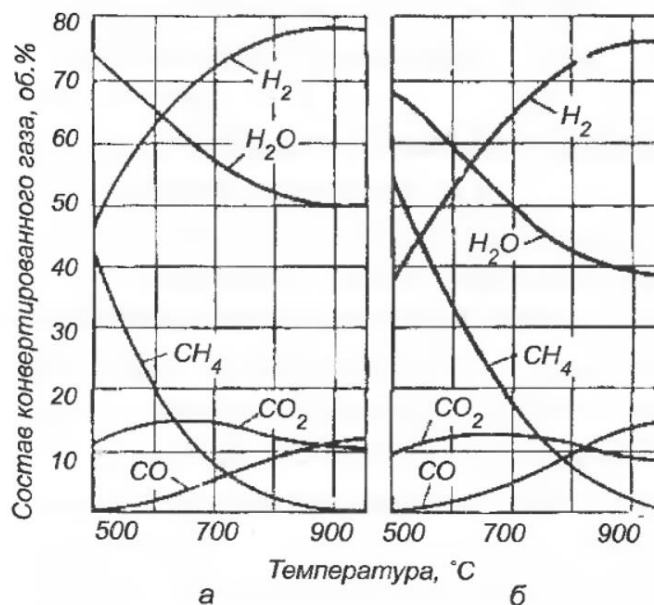
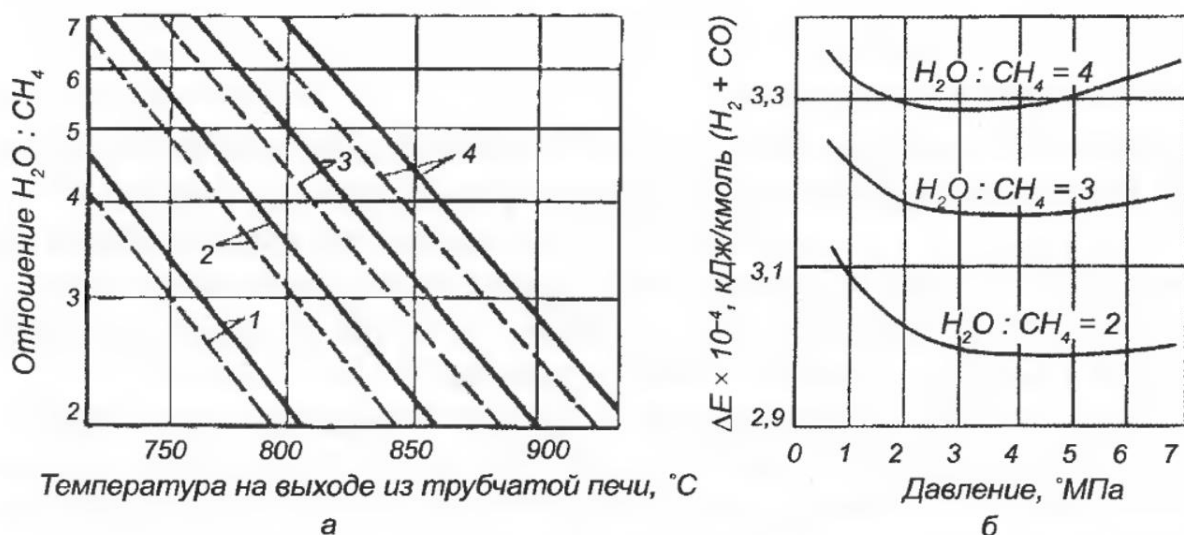


Рисунок 3 – Зависимость состава сухого конвертированного газа от температуры при каталитической конверсии метана водяным паром и содержание H_2O во влажном газе: а – при 20 атм, $H_2O : CH_4 = 6 : 1$; б – при 30 атм, $H_2O : CH_4 = 4 : 1$



а – влияние отношения $H_2O:CH_4$ на температуру газа, выходящего из реакционных труб, при различном давлении в трубчатой печи и содержании остаточного метана после шахтного реактора 0,3 и 0,5% об. (сплошные линии для 0,3% об. CH_4 ; пунктирные – для 0,5% об. CH_4); 1 – при 14 атм; 2 – при 24,5 атм; 3 – при 34 атм; 4 – при 49 атм; б – влияние давления на удельные потери эксергии при паровой конверсии метана.

Рисунок 4 – График зависимости температуры от давления

На рынке полностью доминируют два процесса частичного окисления: процесс Техасо и процесс Shell. Условия реакции очень похожи в обоих случаях, и основное различие заключается в методе охлаждения газа и в технологии удаления сажи [38]. В обоих случаях предварительно нагретое сырье, кислород и небольшое количество пара вступают в реакцию в футерованном, огнеупорном сосуде при температурах до 1500 °C и при давлении, которое в процессе Shell обычно составляет 60 бар, а в процессе Техасо до 80 бар [3]. Необработанный синтез-газ - по существу, смесь 1:1 водорода и монооксида углерода (когда исходным сырьем является тяжелая нефть) с небольшими количествами диоксида углерода и пара и следами метана, сероводорода и других примесей - охлаждают и очищают от сажи удаление [49]. В процессе Техасо используется система удаления сажи состоит из скруббера Вентури с последующей промывкой водой. Сажа извлекается в виде суспензии в воде, которая возвращается в реактор. В

процессе Shell газ охлаждается в котле-утилизаторе, а сажа удаляется путем промывки легким маслом. Сажа восстанавливается в виде углеродных гранул. Обработанный газ в процессе Техасо находится при температуре около 200 °С и насыщен водой, тогда как очищенный газ в процессе Shell является холодным и практически не содержит воды. Эта разница важна для компоновки последующих процессов [13].

1.1.3 Газификация угля и лигнита

В определенных ситуациях уголь и лигнит привлекательны в качестве сырья для производства аммиака, и заводы, использующие это сырье, были построены во многих частях мира. Природный газ или более тяжелые углеводороды заменяли кокс во время и после Второй мировой войны, за исключением особых обстоятельств [5]. Во время нефтяных кризисов 1970-х годов уголь стал будущим сырьем для производства аммиака, и было проведено множество исследований и большая работа по разработке процессов производства аммиака из угля. Однако более поздние изменения цен на нефть сделали уголь менее конкурентоспособным в качестве сырья, и ожидаемое крупномасштабное изменение в отрасли от природного газа и более тяжелых углеводородов к углю так и не осуществилось [47].

Классическими процессами газификации угля или лигнита являются два процесса низкого давления, процесс Koppers-Torzek и процесс Winkler, и два процесса высокого давления, процесс Lurgi и процесс Техасо. Все эти процессы используются на промышленных предприятиях. Значительное число других процессов было разработано до стадии, когда они были испытаны в больших демонстрационных установках или на установках для других целей, кроме производства синтез-газа аммиака. Процесс Koppers-Torzek используется сегодня на нескольких аммиачных заводах. Процесс протекает при низком давлении, и реакцию между пылевидным углем и кислородом, смешанным с паром, проводят в захваченном слое с временем пребывания менее 1 секунды и при температуре 1500-1600 °С. Версия процесса высокого давления была разработана, первоначально в

сотрудничестве между Shell и Koppers. Позднее этот процесс получил дальнейшее развитие и был продемонстрирован отдельно Shell и в сотрудничестве между Krupp и Koppers как процесс Prenflo [21].

Классический процесс Winkler представляет собой процесс с псевдооживленным слоем, работающий при низком давлении и при несколько более низкой температуре, чем процесс Koppers Totzek, около 1000 °С.

Газификатор Lurgi представляет собой процесс с подвижным слоем. Он работает при давлении около 30 бар. Уголь в виде частиц размером 5-40 мм подается через загрузочный бункер в верхнюю часть газогенератора [4]. Кислород и пар подают на дно, а газификация происходит в нижней части газогенератора. Горячие газы проходят противотоком через уголь, который медленно проходит через газогенератор. Горячие газы газифицируют уголь и одновременно охлаждаются до температуры на выходе около 600 °С. Газ содержит примеси, в том числе около 10% метана и значительные количества нефти, смолы и так далее. Такое высокое содержание примесей является основным недостатком процесса Lurgi при производстве синтез-газа аммиака. Классический процесс Lurgi работает как сухой газогенератор [51].

Во всех вышеперечисленных процессах используется сухой уголь, однако в процессе Техасо подача представляет собой суспензию угля в воде. Этот процесс является дальнейшим развитием процесса Техасо для частичного окисления углеводородов. Процесс работает при температуре до 40 бар и температуре около 1400 °С. Сырой синтез-газ, может быть охлажден либо прямым охлаждением, либо производством пара в котле-утилизаторе с последующим охлаждением [52].

1.2 Конверсия монооксида углерода

Конвертированный газ, образующийся в процессах парового риформинга, каталитического частичного окисления, частичного окисления

или газификации, во всех случаях содержит значительные количества окиси углерода и двуокиси углерода [7]. Поскольку исходный газ для контура синтеза аммиака должен быть полностью свободен от этих соединений, они должны быть удалены в газоподготовительной части установки. Окись углерода удаляется на стадии конверсии с помощью так называемой реакции «Shift Conversion» или просто реакции «Shift», в некоторых случаях с последующей конверсией путем селективного окисления [53].

1.2.1 Стадия конверсии

В процессе конверсии монооксид углерода превращается в диоксид углерода с образованием дополнительного водорода по следующей реакции 7, которая представлена на рисунке 5:

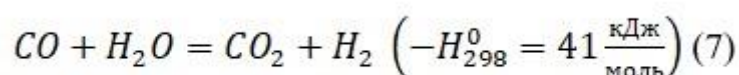


Рисунок 5 – Уравнение реакции стадии получения диоксида углерода

Для этой реакции доступно несколько катализаторов и процессов. В классическом процессе катализатором является магнетит Fe_3O_4 , промотированный хромом, а в некоторых случаях калием или другими промоторами. Этот катализатор требует температуры около $350\text{ }^{\circ}C$, а концентрация окиси углерода на выходе обычно составляет около трех объемных процентов в сухом газе. В некоторых случаях конверсия была улучшена установкой двухступенчатой установки с удалением углекислого газа между двумя высокотемпературными реакторами. Однако эта система была довольно дорогой и не получила широкого распространения [23].

В начале 1960-х годов на основе меди стали доступны катализаторы для второй стадии конверсии при температуре около $200\text{ }^{\circ}C$, в результате чего концентрация монооксида углерода может быть снижена до 0,1-0,3 объемных процентов в сухом газообразном продукте. Это значительно

улучшило экономику процесса, и сегодня практически все аммиачные заводы используют двухступенчатую конверсию монооксида углерода или конверсионную конверсию, состоящую из высокотемпературной и низкотемпературной стадии. Низкотемпературные катализаторы конверсии чувствительны к отравлению, особенно хлором и серой. Одним из способов защиты катализатора от отравления является установка защитного корпуса выше основного реактора. Защитный сосуд поглощает яды и предназначен для легкой замены катализатора [54]. Таким образом, срок службы катализатора в основном реакторе значительно увеличивается.

В некоторых случаях газ с высоким содержанием серы, поступающий из установок частичного окисления или газификации, направляется непосредственно на стадию конверсии монооксида углерода. Высокое содержание серы можно переносить с помощью катализаторов магнитного типа, хотя активность снижается.

В современных аммиачных установках, основанных на риформинге с водяным паром, тенденция состоит в том, чтобы уменьшить соотношение пар/углерод в риформинг-установке и, следовательно, содержание пара в подаваемом газе в конвертер конверсии. При низком содержании пара могут возникнуть проблемы в установках, использующих классический магнетитовый катализатор, поскольку этот катализатор частично превращается в карбид железа, который способствует образованию побочных продуктов. Побочными продуктами являются углеводороды, в основном метан и низшие олефины, а также кислородсодержащие органические соединения, такие как спирты и кислоты. Они не только представляют потерю продукции, но также оказывают вредное воздействие на низкотемпературный катализатор конверсии. Было обнаружено, что добавление небольшого количества меди в высокотемпературный катализатор конверсии монооксида углерода на основе железа решает эту проблему, по крайней мере, в некоторых ситуациях. В более экстремальных

условиях следует использовать средне- или высокотемпературные катализаторы на основе меди без карбидообразующих элементов [55].

1.2.2 Селективное окисление

Чтобы дополнительно снизить концентрацию монооксида углерода в синтез-газе, в некоторых случаях после установки низкотемпературной конверсии была установлена установка селективного окисления. После охлаждения газа и удаления конденсата вводится небольшое количество воздуха, и газ направляется в реактор, содержащий катализатор из благородного металла. Окись углерода реагирует с кислородом, и избыток кислорода удаляется путем реакции с водородом [57]. Процесс известен как процесс «Selectox».

1.2.3 Удаление оксидов углерода

В установках, основанных на паровом риформинге легких углеводородов, газообразный продукт конверсионной конверсии содержит около 18 объемных процентов (в пересчете на сухое вещество) диоксида углерода. Газ, образующийся в результате частичного окисления тяжелых углеводородов или газификации твердого сырья, содержит еще более высокие концентрации углекислого газа, и, кроме того, сероводород также может присутствовать в значительных количествах в зависимости от содержания серы в сырье и от типа технологии конверсионной конверсии. занятый [33]. На заводах, использующих стандартные системы смены, серу чаще всего удаляют из неочищенного газа выше по потоку от секции сдвига в установках селективного удаления серы, тогда как сера остается в газе на установках, которые используют специальные устойчивые к сере катализаторы сдвига [56]. В любом случае все соединения серы и все оксиды углерода должны быть удалены из газа, прежде чем его можно будет использовать для синтеза аммиака. По существу, все соединения серы (если они присутствуют), и основная масса диоксида углерода удаляются в так называемых установках удаления кислых газов или установках удаления двуокиси углерода, которые во всех случаях характеризуются поглощением

кислых газов в подходящем растворителе. Абсорбция, которая может быть физической или химической по природе, происходит при давлении синтез-газа в абсорбционном сосуде с поддонами или насадкой, обогащенный раствор регенерируется в другом сосуде при пониженном давлении путем отгонки и / или нагревания (повторного кипячения). В зависимости от свойств растворителя и рабочих условий часть растворенного диоксида углерода может высвободиться из растворителя путем сброса давления [39].

Требуемая концентрация углекислого газа в очищенном газе зависит от последующего процесса, используемого для удаления оставшейся части. Если используется очистка криогенного газа, требуются очень низкие концентрации (чаще всего последние следы удаляются путем адсорбции на молекулярных ситах). На старомодных заводах, использующих промывку медным щелоком для удаления угарного газа, концентрация углекислого газа в абсорбционном сосуде обычно может составлять до 0,5 объемных процентов.

Компания Union Carbide Corp. разработала серию процессов, основанных на использовании МЭА с добавленным ингибитором коррозии под названием Amine Guard, и широко использовалась под названием Amine Guard II, III и IV. Потребность в тепле для регенерации растворителя в этой серии процессов постепенно снижалась благодаря оптимизации схемы процесса и рабочих условий. Влияние ингибитора коррозии заключается в том, что он позволяет увеличить концентрацию МЭА в растворителе, тем самым увеличивая емкость для диоксида углерода и уменьшая скорость рециркуляции и, следовательно, потребление энергии в процессе [59].

Несколько процессов основаны на использовании горячего раствора карбоната калия в качестве химического растворителя. Процессы различаются в основном по типу активатора, используемого для увеличения скорости реакции между диоксидом углерода и растворителем. Процесс Carbosolvant использует Sulfosolvan B; в процессе Giammarco-Vetrocoke первоначально использовался оксид мышьяка, в дальнейшем - глицин в

качестве активатора, а в последней - система с двойным активатором. В процессе Catacarb используется активатор бората амина, тогда как в процессе Benfield и процессе Carsol в качестве активаторов используются этаноламины. Все эти процессы были улучшены в течение многих лет, чтобы минимизировать потребление энергии и снизить риск коррозии [16]. Одним из первых, если не первым, физическим растворителем для удаления диоксида углерода была вода. В процессах с физическим растворителем для регенерации растворителя не требуется тепло, которое осуществляется путем сброса давления и удаления воздуха или инертного газа [40]. Из-за физической природы растворителей низкая температура является предпочтительной. Процесс Rectisol осуществляется при температуре всего лишь минус 40 °С, часто в сочетании с промывкой жидким азотом для окончательной очистки в установках на основе частичного окисления или газификации [62].

Некоторые процессы сочетают использование химических и физических растворителей. Примером является способ с двумя растворителями, основанный на использовании моноэтаноламина и триэтаноламина (МЭА/ТЭА). В других случаях процесс основан на использовании растворителя, который в то же время проявляет некоторые свойства, присущие как физическим, так и химическим растворителям. Это особенно верно для активированного метилдиэтаноламина, который используется в процессе МДЭА, разработанном BASF [60]. Этот растворитель, работающий при промежуточной температуре, высвобождает значительную часть растворенного углекислого газа, тем самым уменьшая энергию, необходимую для кипячения, и, следовательно, общее потребление энергии.

1.3 Окончательная очистка

После объемного удаления монооксида углерода в секции конверсионной конверсии и диоксида углерода в секции удаления диоксида углерода синтез-газ обычно содержит 0,2-0,5 объемных процентов монооксида углерода и 0,01-0,2 объемных процентов диоксида углерода [18]. Эти соединения, вместе с любой присутствующей водой, должны быть количественно удалены, то есть до низких уровней ppm, прежде чем газ может быть введен в конвертер синтеза, поскольку все кислородсодержащие соединения являются ядами для катализаторов синтеза аммиака.

1.3.1 Медный щелок

Самым старым процессом окончательной очистки синтез-газа аммиака является промывка медным щелоком, которая использовалась на первой в мире аммиачной установке в Оппау, Германия, в 1913 году. Процесс удаляет окись углерода и двуокись углерода до необходимых низких уровней путем абсорбции в растворе, содержащем соли купраммония, уксусную, муравьиную или угольную кислоты. Химия процесса довольно сложна; и соотношение $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{++}$, pH, концентрация аммиака, общая концентрация в воде, температура и давление и т. д. должны контролироваться для обеспечения надлежащего поглощения и предотвращения осаждения солей меди. Загруженный раствор регенерируют путем сброса давления и нагревания, и состав корректируют путем необходимого добавления аммиака, регулирования соотношения $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{++}$ (путем добавления воздуха, если требуется) и так далее, прежде чем раствор рециркулируют в поглотитель [20].

Преимущество процесса промывки медным щелоком заключается в том, что оксиды углерода удаляются путем абсорбции, а не с помощью реакции, потребляющей водород, как в более часто используемой реакции метанирования. Однако, на таких установках трудно работать, они имеют высокое энергопотребление и имеют тенденцию загрязнять окружающую

среду. Поэтому данный метод был в значительной степени заменен другими процессами очистки. Он не используется ни на каких современных аммиачных заводах [19].

1.3.2 Криогенная очистка

Криогенная очистка синтез-газа для производства аммиака в основном применялась на установках, основанных на частичном окислении тяжелой нефти или газификации угля. Специальная технологическая установка, так называемый «Purifier», используется для окончательной очистки. Очиститель устанавливается после удаления углекислого газа и метанирования. В установке синтез-газ частично конденсируется для удаления избыточного азота, который был введен во вторичный риформер. Вся вода и углекислый газ должны быть удалены в абсорбционной установке перед очистителем, чтобы предотвратить замерзание, и, кроме того, часть инертных (метан, аргон) и удаляются вместе с избытком азота в очистителе. Полученный синтез-газ является полностью сухим и имеет низкое содержание инертных, так что потребление энергии в контуре синтеза снижается [24].

На установках, основанных на производстве синтез-газа путем частичного окисления или газификации с использованием кислорода, окончательная очистка часто проводится в «азотной промывке» путем очистки газа жидким азотом. Как и в вышеупомянутом процессе очистки, необходимо, чтобы в синтез-газе были удалены все следы углекислого газа, воды и других примесей, которые могли бы вызвать загрязнение поверхностей теплообменника замерзанием. Внеплановая разморозка азотной промывки требует длительного времени простоя и поэтому очень нежелательна. Другая проблема заключается в том, что газ может одновременно содержать олефины и следы оксидов азота. Если они будут оседать в теплообменниках, могут произойти взрывы. Необходимая предварительная обработка газа обычно осуществляется путем абсорбции примесей на молекулярных ситах и активированном угле [22].

После предварительной обработки газ охлаждается путем теплообмена с холодным продуктом. Дополнительное охлаждение достигается расширением газа и азота или добавлением жидкого азота. Газ охлаждают примерно до минус 190 °С, при котором температура частичной конденсации монооксида углерода и метана снижается. Газ контактирует противотоком в промывной колонне с жидким азотом. Газ, выходящий из верхней части промывной колонны, представляет собой водород, содержащий около 10 объемных процентов азота и только следы (около 100 ppm) аргона и метана.

После добавления азота для доведения соотношения водорода к азоту до 3/1, синтез-газ становится превосходным исходным газом для цикла синтеза, который может работать без отвода потока продувочного газа. Жидкий азот, выходящий из нижней части промывной колонны, содержит, по существу, весь монооксид углерода и метан, присутствующие в исходном газе. Эти соединения могут быть использованы в качестве топлива или возвращены для подготовки исходного газа [27].

Азот, необходимый для азотной промывки, обычно производится на установке разделения воздуха, которая производит кислород для процесса газификации или частичного окисления. Требуется азот высокой чистоты с содержанием кислорода менее 10 ppm.

1.3.3 Поглощение при перепаде давления

Технология поглощения при перепаде давления (PSA) чаще всего используется для очистки водорода на установках, основанных на риформинге с водяным паром, или для извлечения водорода из отходящих газов. Однако было также предложено использовать технологию PSA для окончательной очистки синтез-газа в определенных концепциях процесса производства аммиака. В большинстве этих случаев он заменяет как блок удаления диоксида углерода, так и конечную очистку.

1.3.4 Метанирование

Безусловно самый важный процесс для удаления последних следов окиси углерода и углекислого газа от синтез-газа аммиака в метанировании.

В этом процессе оксиды углерода реагируют до экстинкции (менее 10 ppm) при 250-350 °С над никельсодержащим катализатором в соответствии со следующими экзотермическими реакциями, которые представлены на рисунке 6.

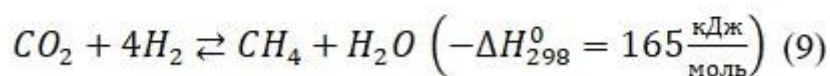
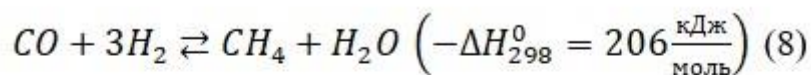


Рисунок 6 – Уравнения реакций метанирования

Процесс прост, надежен и недорог как в инвестициях, так и в эксплуатационных расходах. Это вызывает определенную потерю водорода из-за реакций (8) и (9) и из-за повышенного содержания метана в синтез-газе, что вызывает повышенные потери с продувочным газом из контура синтеза. Влияние на общее энергопотребление, однако, при нормальных концентрациях оксидов углерода (0,2-0,5 объемных процентов монооксида углерода и 0,01-0,2 объемных процентов диоксида углерода) довольно ограничено, и этот процесс используется практически во всех современных аммиачных установках на основе пара риформинг природного газа или других легких углеводородов.

Газ из блока метанирования будет содержать воду, возможно, из секции удаления диоксида углерода и, по крайней мере, в результате реакции (7) и (8). Эта вода должна быть удалена до того, как газ достигнет катализатора синтеза аммиака. Дегидратацию можно проводить либо путем адсорбции на молекулярных ситах, после чего газ можно добавлять в контур синтеза непосредственно перед конвертером синтеза, либо путем совместной конденсации и промывания аммиаком. Этот последний метод используется

во многих аммиачных установках, где синтез-газ добавляют в контур синтеза до отделения аммиака - продукта.

1.3.5 Метанолирование

Метанолирование можно считать альтернативой метанированию. В процессе метанолирования остаточные оксиды углерода превращаются в метанол, предпочтительно при высоком давлении, то есть после компрессора синтез-газа [50]. Образующийся метанол удаляется промывкой водой и может быть возвращен в поток сырья в риформер или отделен в виде продукта. Полная конверсия оксидов углерода невозможна, и после установки метанолизации должна быть установлена очистная установка метанирования.

1.4 Термодинамика процесса конверсии и методы снижения энергозатрат в производстве технологических газов

Все реакции конверсии метана протекают с увеличением объёма. Это приводило проектировщиков к привычному выводу, основанному на одном из следствий принципа Ле Шателье: чем ниже давление, тем полнее протекает реакция, и для неё в этих условиях не требуется высокое соотношение пар:газ. Однако этот вывод оказался достаточно поверхностным и не соответствовал другому, менее известному и, на первый взгляд, не вытекающему из принципа Ле Шателье положению - требованию экономии энергетических ресурсов. Действительно, все реакции конверсии метана протекают с увеличением объёма газовой смеси [58]. Поскольку в дальнейшем, при синтезе аммиака или метанола, необходимо повышать давление синтез-газа, то затраты на компрессию синтез-газа соответственно выше затрат на компрессию природного газа. Поэтому в более поздних проектах конверсию метана стали проводить под повышенным давлением.

Таким образом, существует объективное противоречие между стремлением химиков-технологов провести реакцию до конца, при этом

снизить соотношение пар:газ и требованием экономии энергоресурсов [61]. Сам принцип Ле Шателье является следствием из второго закона термодинамики, который требует для снижения термодинамической необратимости процесса либо повышения соотношения пар:газ, либо снижения давления (что собственно одно и то же, так как повышение соотношения пар:газ эквивалентно уменьшению парциального давления природного газа в исходной смеси). Оба эти приёма энергетически нецелесообразны. В отличие от химической обратимости, термодинамическая обратимость зависит от способа осуществления процесса. В конкретном рассматриваемом случае снижение парциального давления газа в исходной смеси в реакции, протекающей с увеличением объёма, позволяет довести реакцию до конца благодаря увеличению движущей силы реакции. Однако при этом неизбежно возрастают энергозатраты. Это объясняется следующим образом. Как известно, любая химическая реакция протекает только в направлении уменьшения энергии Гиббса, которая зависит от теплоты химической реакции и изменения объёма реакционной смеси в ходе реакции. Если реакция могла бы протекать термодинамически обратимым путём, то вся энергия Гиббса, высвобождающаяся при реакции, использовалась бы для получения полезной работы [9]. К такому процессу приближаются реакции, протекающие в топливных элементах, которые выдают часть энергии Гиббса в виде электроэнергии. В ходе рассматриваемых в данном случае реакций конверсии метана часть энергии Гиббса используют благодаря протеканию реакции под давлением. При проведении реакции под атмосферным давлением эту часть энергии использовать невозможно, так как её работоспособность при атмосферном давлении равна нулю. Можно использовать лишь тепло конвертированного газа (термическую эксергию). В итоге, чем дальше от температуры и давления окружающей среды протекает реакция, тем более эффективно мы можем использовать её энергию [11].

Таким образом, можно сформулировать два необходимых условия эффективного использования энергии химических реакций:

- Проведение реакции в условиях, противоположных условиям максимального выхода полезных продуктов (принцип противодействия). Естественно, если довести этот принцип до «логического абсурда», реакция остановится. Поэтому существует оптимальный режим в данном случае оптимальное давление конверсии метана, соответствующее минимальным потерям работоспособной энергии (эксергии) на единицу полезного продукта.

Действительно, если противодействие протеканию реакции слишком велико, то выход полезного продукта в соответствии с принципом Ле Шателье уменьшается, а удельные потери полезной энергии на единицу целевого продукта возрастают.

- Проведение реакции в условиях, далеких от условий окружающей среды. Это позволяет, как указано выше, более полно использовать энергию реакции.

Недостатком классического двухступенчатого парового риформинга является высокая стоимость первой ступени конверсии, обусловленная необходимостью использования большого числа труб, работающих при заметном перепаде давлений и высокой температуре. Эти трубы изготавливают центробежным литьём из высоколегированных сталей типа Х25Н20С2, обладающих высокой жаропрочностью и окалиностойкостью. Однако даже трубы, изготовленные по этой технологии с присадками ниобия, имеют ограниченную температуру применения металла не выше 900 °С. Только в этом случае можно гарантировать пробег таких труб длительностью не менее 10^5 ч. Поэтому в трубчатой печи реакцию ведут не до конца, второй этап риформинга осуществляют в аппарате вторичного риформинга - шахтном реакторе с подачей в него стехиометрического количества воздуха с тем, чтобы получить на выходе соотношение $(\text{H}_2+\text{CO})/\text{N}_2 = 3,0 - 3,05$. Однако процесс в целом усложняется [12].

Удельный расход природного газа на крупных агрегатах аммиака даже при хорошей эксплуатации достигает 1100 м³/т аммиака, при этом надо иметь в виду, что такой результат получается с использованием экономичной переработки синтез-газа, а именно низкотемпературной конверсии оксида углерода, энергосберегающей технологии очистки синтез-газа от диоксида углерода, метанирования остатков оксидов углерода практически до нуля. Эти процессы можно осуществлять независимо от способа каталитической конверсии исходного природного газа.

Наконец, во вспомогательном котле тратится значительное количество природного газа для выработки пара, Перевод всего компрессорного и насосного оборудования на паровые приводы повлечёт за собой необходимость выработки соответствующего количества пара. Известно, что КПД переработки природного газа на аммиачных установках в пар, а затем в электроэнергию значительно ниже, чем КПД электростанций, особенно современных, работающих на газовых турбинах с КПД до 56%, в то время как лучший показатель по энергетическому КПД крупнотоннажных агрегатов 25%.

Причина того, что производство аммиака в значительной мере превратилось в производство энергии, частично объясняется стремлением рационально использовать тепло химических реакций и потоков газов, нагретых до высоких температур.

Технология трубчатой эндотермической конверсии природного газа, при которой топливный газ сгорает в радиационной зоне для создания необходимых температур, образует поток горячих дымовых газов на выходе из реакционной зоны. Естественно, тепло этих газов желательно использовать наиболее полно, что и делается в блоке теплоиспользующей аппаратуры (БТА). Таким образом, в данном случае комбинация технологии и энергетики является вынужденным решением.

Одним из существенных преимуществ технологии «Келлог» 1960-х гг. считалась независимость агрегатов от посторонних источников

электроэнергии, а следовательно, от конъюнктуры её цен. К тому же низкая цена природного газа компенсировала низкий КПД схемы по сравнению с современными ТЭЦ. Резкий рост цен на природный газ заставил изменить эту точку зрения (рост цен на газ привёл, как известно, к остановке в ряде стран агрегатов аммиака вследствие их нерентабельности). Что же касается электроэнергии и пара, то рентабельность их покупки определяется конъюнктурой цен.

Специалисты, не знакомые со вторым законом термодинамики (или забывшие его) убеждены, что после сжигания природного газа главной задачей: становится рациональное использование его энтальпии, то есть, например, получение пара высоких параметров и максимальное использование оставшегося тепла для нагрева или других целей с выбросом в атмосферу низкопотенциального тепла дымовых газов. Однако этот вывод неверен. Выше указывалось, что если реакция протекает с увеличением объёма, то за счёт этого можно дополнительно получить работу.

Иными словами, процесс переработки природного газа под давлением в одном шахтном реакторе без трубчатой печи эксергетически более эффективен, чем переработка газа в двухступенчатом процессе конверсии с частичным сжиганием природного газа в топке при атмосферном давлении.

В агрегатах нового поколения, между собой сочетается большое количество энергетических машин и технологических аппаратов, в которых протекают разнообразные процессы преобразования энергии и вещества. В то же время они представляют собой единое целое. Деление такого агрегата на технологические стадии в определённой степени условно. Однако это даёт возможность более детально рассмотреть технологическое и аппаратное оформление протекающих на данной стадии процессов [15].

1.5 Устройство и узкие места печи риформинга

1.5.1 Основные элементы трубчатых печей риформинга

Трубчатые печи являются одним из сложнейших технических сооружений на производстве синтез газа. Одной из важнейших черт, которого является наличие большого количества одинаковых реакционных труб, заполненных катализатором и соединенных между собой коллекторами по входу и выходу.

Благодаря большому количеству идентичных «реакторов» надежность работы трубчатой печи не сильно отражается на общей производительности агрегата, в случае выхода одной или пары реакционных труб. Однако из-за такого количества реакционных труб, возникают проблемы с их обвязкой, как следствие, обвязка труб представляет из себя сложную систему коллекторов.

Трубчатые печи различаются по конструкции, в зависимости от того при каком давлении происходит реакция, по типу расположения реакционных труб, способу нагрева реакционных труб, конструкции труб движения газа и так далее. Это обусловлено разнообразием перерабатываемого в трубчатых печах сырья (от природного газа до жидких углеводородов типа лёгких бензинов), разным назначением технологических газов (для синтеза аммиака, метанола, высших спиртов, для получения технического водорода), а также производительностью агрегатов [14].

Реакционные трубы в топочных камерах монтируют вертикально на общем металлическом каркасе печи, укреплённом на мощных опорах. Нижняя часть каркаса расположена на уровне 1 – 3 м от поверхности земли. С помощью нижних или верхних опор реакционные трубы подвешиваются к каркасу печи. Верхние опоры могут быть жёсткими или на пружинных подвесках.

Большая часть тепла в топочной (реакционной) зоне передаваемая горелками исходит от излучения факела и стенок трубчатой печи,

раскаленных до высоких температур. Тепло от дымовых газов, образующихся в топочной зоне, передается в конвективной камере нагреваемым потокам, за счет теплообмена.

Камера блока теплоиспользующей аппаратуры (БТА) выполнена в качестве классического прямоугольного помещения и находится сразу после реакционной зоны. Реакционные трубы располагают внутри реакционной камеры, вертикально на специализированных опорах [34].

1.5.2 Реакционные трубы высокого давления

Реакционные трубы, являющиеся отличительной чертой трубчатых печей, количество которых может варьироваться от нескольких десятков до нескольких сотен, в зависимости от типа и производительности трубчатой печи, представляют из себя автономный реактор, во внутренней части каждого из которых проводится эндотермическая реакция взаимодействия метана и водяного пара, за счет тепла, образовавшегося в результате сгорания топливного газа в радиантной зоне, которое передается катализатору через стенку реакционной трубы.

Температура и давление реакции может изменяться, в зависимости от того какой конечной продукт необходимо получить. При получении синтез газа для синтеза аммиака температура технологического газа составляет 900 – 950°C, и 950 – 980°C при получении водорода или метанола. В промышленности применяют трубы различной конструкции.

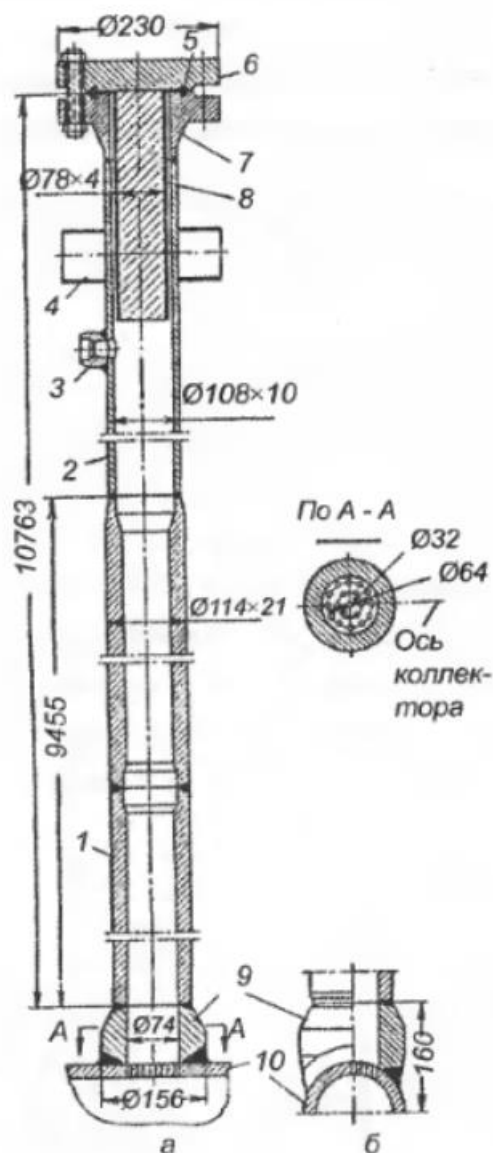
Результаты испытаний стандартных образцов показывают, что предел длительной прочности сварного шва из стали 45X25H20C2 при температуре 900 °C примерно на 20% ниже длительной прочности основного металла. Однако трубчатый реактор с кольцевыми сварными стыками обладает не меньшей прочностью, чем цельная труба без сварных швов. Это объясняется тем, что в трубах, нагруженных внутренним давлением максимальными, являются кольцевые напряжения – они вдвое больше осевых.

Из-за незначительной протяженности сварного шва в осевом направлении несущая способность трубы определяется прочностными

свойствами основного металла и, следовательно, разрушение реакционной трубы должно происходить по образующей, а не в кольцевом направлении [17]. Ширина сварного шва в направлении оси трубы составляет от 4 мм (в корне шва) до 20 мм (на наружной поверхности), поэтому прилегающие с двух сторон участки основного металла трубы как бы удерживают кольцевой сварной шов от увеличения диаметра в результате ползучести. Гидравлические испытания труб проводят при давлении 60 – 80 кгс/см², пневматические – при давлении 32 – 37 кгс/см².

В результате аварийных остановок или некорректном ведении технологического процесса, сопровождающимися резкими изменениями давления, нагрузки и температуры, как внутри, так и снаружи реакционной трубы, на реакционных трубах могут образовываться дефекты, выраженные разнообразными трещинами и сколами, которые могут объединяться и образовывать большие щели. В большинстве случаев данные изменения приводят к образованию прогаров и как следствие к остановке агрегата.

На рисунке 7 показана реакционная труба, работающая при давлении до 37 атм. Верхняя тонкостенная часть трубы, которая находится над сводом отопительной камеры, имеет длину 1250 мм и изготовлена из стали S15XM. Верхняя крышка трубы защищена теплоизоляционным стаканом от воздействия высоких температур. Уплотнение фланцев осуществляется металлическими кольцами или специальными, асбометаллическими прокладками. Верхний боковой штуцер приваривают к газоподводящей трубке [26]. Нижняя часть реакционной трубы приварена к секционному коллектору; опорой для слоя катализатора служит стенка коллектора с просверленными отверстиями.



а – разрез вдоль оси коллектора; б – поперечный разрез; 1,2 – нижняя и верхняя части реакционной трубы; 3 – бобышка к газоподводящей трубке; 4 – опора для пружинной подвески; 5 – уплотняющие кольца; 6 – верхняя крышка; 7 – верхний фланец; 8 – теплоизоляционный блок; 9 – бобышка для приварки трубы к коллектору; 10 – секционный коллектор

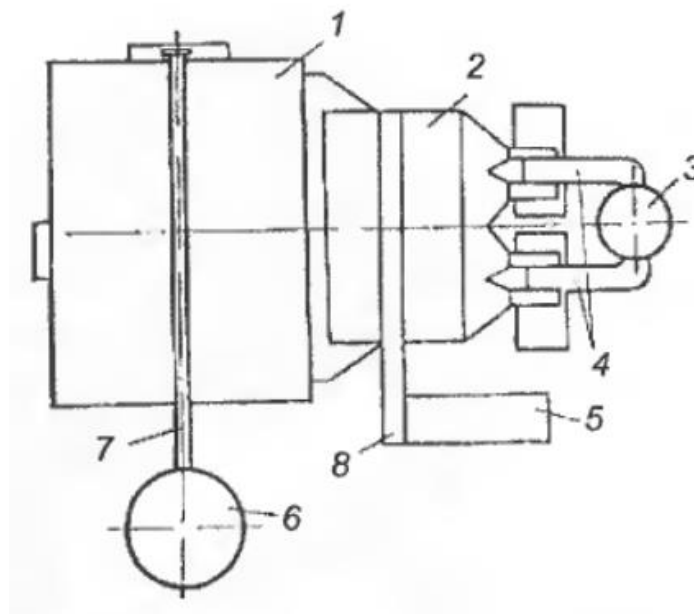
Рисунок 7 – Реакционная прямоточная труба, работающая при давлении до 37 атм

1.5.5 Устройство многорядной трубчатой печи

В настоящее время, на функционирующих заводах по производству аммиака и метанола используются прямоточные многорядные трубчатые печи, имеющие верхний пламенный обогрев. Данная конструкция печей состоит из 3 блоков: топочной (радиационной) камеры; блок использования

тепла дымовых газов (конвективная камера); встроенный вспомогательный котел [28].

На рисунке 8 представлено их взаимное расположение в плане. Главным преимуществом таких конструкций является их компактность и небольшие тепловые потери.



1 – топочная камера; 2 – камера конвекции; 3 – дымовая труба; 4 – газоходы; 5 – встроенный вспомогательный котел; 6 – шахтный реактор; 7 – футерованный трубопровод; 8 – боров

Рисунок 8 – Компоновка трубчатой печи, вспомогательного котла и шахтного реактора в агрегате синтеза аммиака мощностью 1360 тонн аммиака в сутки

На рисунке 9 показан общий вид топочной камеры трубчатой печи такого типа.

В топочной камере установлены 12 параллельных секций, каждая из которых имеет 42 реакционные трубы. Диаметр трубы 114×21 мм, высота 11 м, длина обогреваемой части 9 м. Трубы вварены в нижний секционный коллектор с шагом 230 мм. Коллектор, диаметр которого 142×19 мм, футерован блоками из легковесных волокнистых изделий. Реакционные трубы подвешены к несущим балкам на пружинах. Секции труб свободно

висят в топочном пространстве камеры. Кольцевые зазоры между реакционными трубами и сводом топочной камеры уплотняют огнеупорными сальниковыми устройствами.

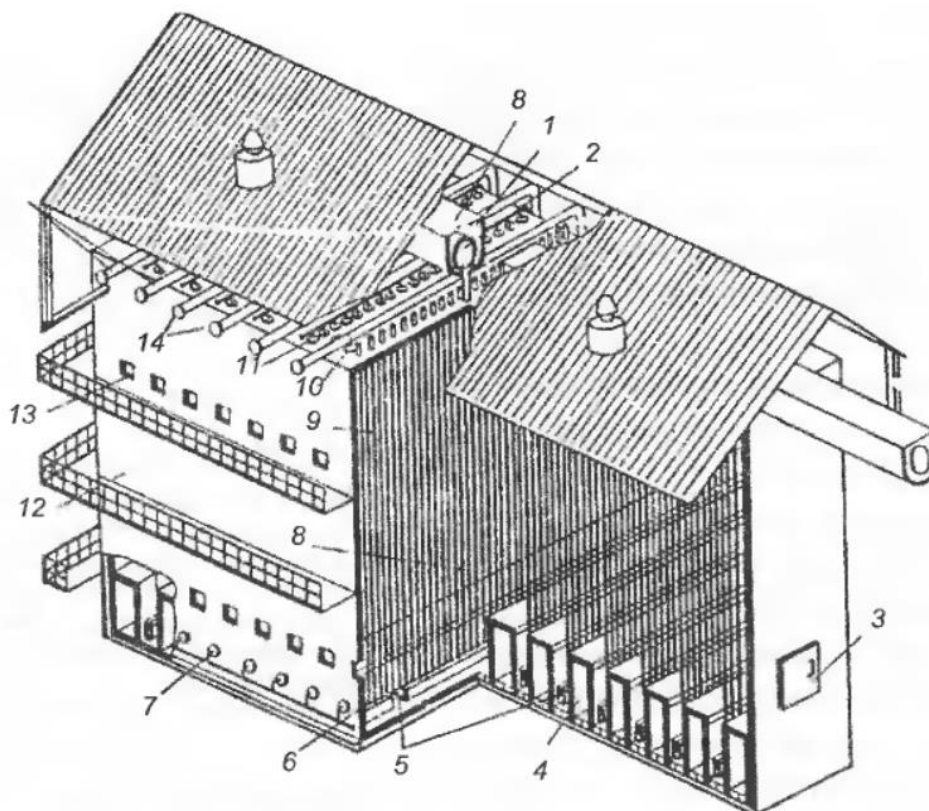
Парогазовая смесь из коллекторов 14 равномерно распределяется по газоподводящим трубам 10 между реакционными трубами 9. В реакционных трубах на никелевом катализаторе протекает паровая конверсия углеводородов [30]. Конвертированный газ собирается в секционные коллекторы 5 и поднимается по газоотводящим трубам 8 в общий газосборный коллектор 2, футерованный теплоизоляционным бетоном и помещённый в водяную рубашку. Далее конвертированный газ по газосборному коллектору направляют в шахтный реактор.

Топочная камера футерована изоляционной плитой и слоем высококачественного легковесного шамота общей толщиной 150 мм; температура наружной металлической стенки печи не должна превышать 60°C. Огнеупорные блоки свода топочной камеры подвешены на металлических шарнирных крюках. Камера снабжена смотровыми окнами 13 и люками-лазами 3 и облицована сварным кожухом 12 из стали Ст. 3 толщиной 5 мм.

Обогрев реакционных труб осуществляется факельными инжекционными горелками 11. Горелки расположены в своде топочной камеры между секциями реакционных труб 9. В каждом ряду установлены 20 горелок. Дымовые газы отводят через газоходы, расположенные между секциями реакционных труб в нижней части печи, и при температуре 1050 °C направляют в конвективную камеру [32]. В торцевой стене каждого газохода имеется 13 дополнительных пусковых горелок 7.

Пройдя теплообменники конвективной камеры, дымовые газы попадают в дымосос, откуда при температуре не выше 160 – 200 °C выбрасываются в атмосферу. Для большей надёжности работы печь оборудована двумя дымососами с приводом от паровых турбин. Дымосос создаёт разрежение у свода топочной камеры 0 – 2 мм вод. ст.

Основной недостаток печи данной конструкции — невозможность отключения одной или нескольких реакционных труб (при их аварийном состоянии) без остановки всего агрегата. Производительность печи по природному газу (на технологию) 38000 – 40000 м³/ч.



1 – водяная рубашка; 2 – общий футерованный коллектор конвертированного газа; 3 – люк-лаз; 4 – сборные газоходы; 5 – нижние секционные коллекторы; 6- футеровка; 7 – дополнительные горелки; 8 – газоотводящая секционная труба; 9 – реакционные трубы; 10 – газоотводящие трубы; 11 – основные горелки камеры; 12 – корпус камеры; 13 – смотровое окно; 14 – коллекторы парогазовой смеси

Рисунок 9 – Общий вид топочной (радиационной) многорядной трубчатой печи

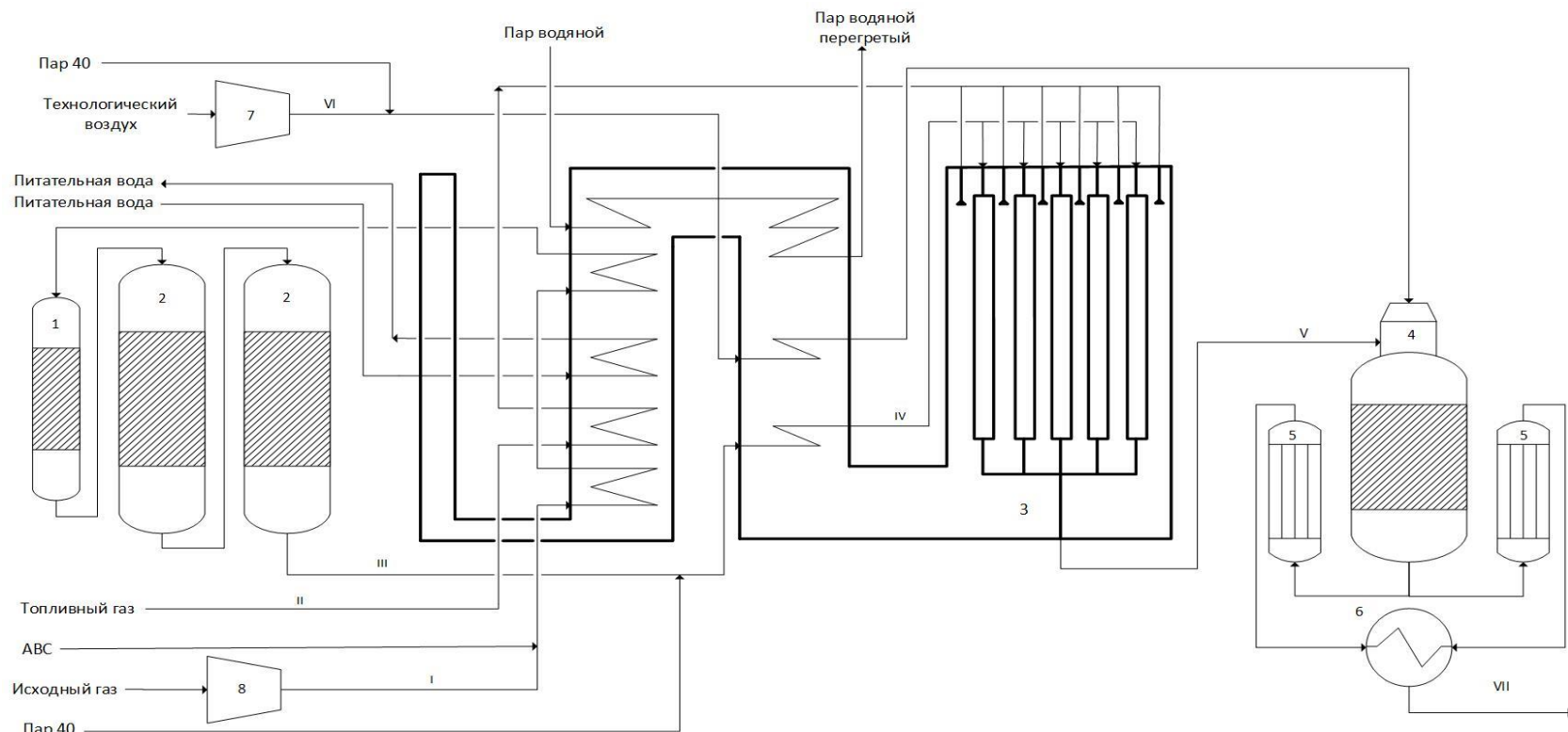
1.6 Основные технологические решения перевооружения агрегата аммиака

1.6.1 Узел редуцирования и подогрева природного газа

На рисунке 7 представлено изначальное техническое решение, которое предусматривает использование природного газа с низким давлением как в качестве топлива, так и для технологических нужд. Технологический газ перед подачей на отделение риформинга подвергается сжатию специальным компрессором до давления 4,5 – 4,9 МПа. В результате этого он нагревается до температуры не более 200 °С. Для предотвращения "гидравлических ударов" перед компрессором природного газа установлен сепаратор - аппарат, в котором от газа отделяется газовый конденсат, сконденсировавшийся вследствие низкой температуры природного газа на входе в эту машину. Этот компонент природного газа отводится в топливную сеть, что увеличивает расход природного газа на технологию производства аммиака [35]. Для поддержания в зимних условиях в компримируемом природном газе температуры 20 – 35 °С и компенсации теплотерь при дросселировании, перед компрессором устанавливается подогреватель природного газа. Указанный теплообменный аппарат нагревается паром, что также увеличивает энергозатраты на проведение процесса риформинга. После компрессора природный газ направляется в огневой подогреватель системы гидро- и сероочистки, где нагревается до температуры 370 – 400 °С и далее по технологической схеме процесса риформинга для производства аммиака. К недостаткам этого процесса относятся необходимость использования парового подогрева в вышеописанном рекуперативном теплообменнике, большие потери энергии при компримировании природного газа, а также, не стабильная работа компрессора и его дорогостоящее обслуживание [36]. При его аварийной остановке, останавливается всё отделение риформинга и как итог весь агрегат, простой которого несет за собой большие убытки для всего предприятия.

На рисунке 10 показана упрощенная схема, по которой на данный момент природный газ из магистрального трубопровода под высоким (5,5 – 7,0 МПа) давлением подается на агрегат по производству аммиака. С использованием дросселирующего устройства его давление снижается до 3,5 – 4,5 МПа, после чего газовый поток делится на два в объемном соотношении (55 – 75):(45 – 25). Меньшая часть направляется на второе по ходу дросселирующее устройство для снижения давления газа до 0,8 – 1,2 МПа, который используется для сжигания в качестве топлива [37]. Остальная часть природного газа после очистки от твердых механических примесей подается в блок рекуперативных теплообменников, где нагревается до требуемой температуры за счет тепла отходящих дымовых газов и направляется затем на узел гидрирования и сероочистки.

Приведенные технические решения позволили полностью исключить из схемы компрессор природного газа и обеспечили более стабильную работу агрегата.



1	Реактор гидрирования
2	Аппарат сероочистки
3	Трубчатая печь
4	Шахтный реактор
5	Котел утилизатор
6	Котел утилизатор
7	Компрессор технологического воздуха
8	Компрессор природного газа

I	Природный газ на технологический процесс
II	Природный газ на топливо
III	Газ после сероочистного аппарата поз. 104Б
IV	Парогазовая смесь на входе в трубчатую печь поз. 107
V	Конвертированный газ в поз. 110
VI	Технологический воздух на выходе из компрессора поз. 402
VII	Конвертированный газ после кола утилизатора II ступени

Рисунок 10 – Технологическая схема риформинга с компрессором природного газа.

1.6.2 Техническое перевооружение системы утилизации тепла дымовых газов печи риформинга

Для увеличения мощности агрегата предусматриваются следующие основные технические решения по перевооружению системы утилизации тепла дымовых газов печи риформинга:

- установка дополнительных змеевиков подогрева газа для исключения из схемы огневого подогревателя;
- увеличение теплообменной поверхности существующего змеевика подогрева парогазовой смеси (ПГС).

Данные технологические решения позволяют обеспечить стабильность работы печи риформинга при увеличении производительности агрегата и снизить энергозатраты за счет сокращения расхода природного газа на горелки исключенного из схемы огневого подогревателя, а также сократить валовый выброс дымовых газов в атмосферу.

1.6.2.1 Использование тепла дымовых газов печи риформинга с исключением из схемы огневого подогревателя.

На рисунке 11 представлена упрощенная схема, где по исходному проекту ГИАП уже сжатый природный газ, имеющий высокое давление подогревался в огневом подогревателе до 400 °С с последующей подачей в реактор гидрирования.

В связи с низкой эффективностью работы огневого подогревателя, а также высоким потреблением природного газа на горелках и высокой стоимостью его обслуживания, техническим решением предусмотрена установка «холодного» и «горячего» змеевиков подогрева природного газа в конвективной зоне печи риформинга с исключением из работы огневого подогревателя (рисунок 12). Такое техническое решение обеспечивает экономию топливного газа в тепловом эквиваленте до 5 млн ккал/час по сравнению с известными способами.

Это получилось сделать за счет того, что исходный проект характеризуется недостаточно полным использованием тепла дымовых газов

в блоке теплоиспользующей аппаратуры, вызванным неэффективным температурным режимом нагрева исходного газа дымовым газом, имеющим высокую температуру, и дефицитом теплоотводящих сред в блоке теплоиспользующей аппаратуры трубчатой печи, в результате чего увеличиваются суммарные потери тепла с отходящими дымовыми газами [41].

Такая схема позволяет поддерживать температуру газовой смеси перед реактором гидрирования в пределах регламентной нормы - не более 400 °С.

Это решение позволяет:

- сократить валовой объем выбрасываемого дымового газа и снизить выбросы оксидов азота в атмосферу, данные по выбросам оксида азота представлены в таблице 1;

- обеспечить более глубокое использование тепла дымового газа трубчатой печи, ранее температура дымового газа при выбросе в окружающую среду достигала 220 – 230 °С, на данный момент она составляет 200 °С;

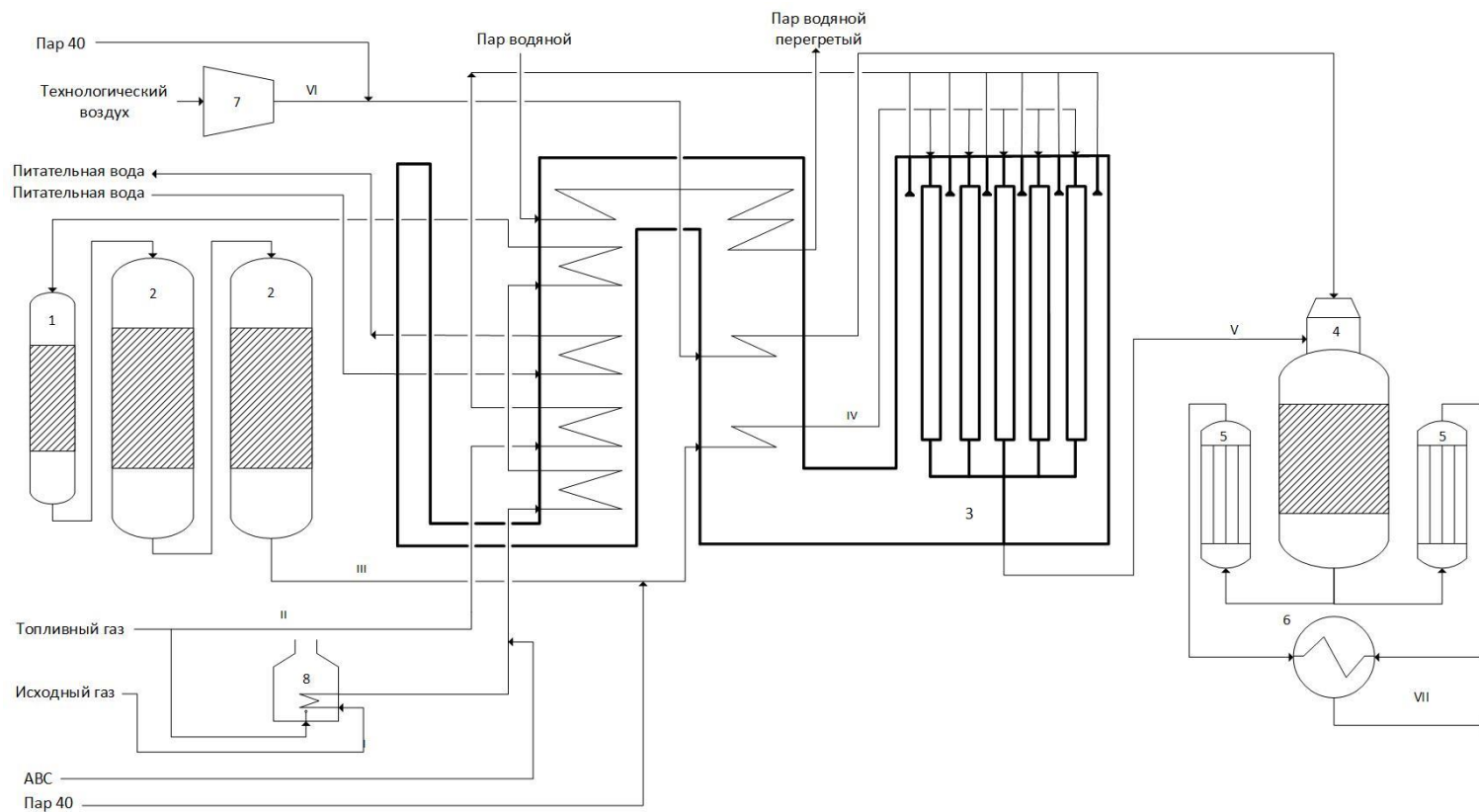
- исключить расход природного газа на сжигание в огневом подогревателе;

- снизить затраты на обслуживание огневого подогревателя, сведя их практически к нулю.

Таблица 1 – выбросы оксидов азота в окружающую среду

Ингредиент	Норма до реконструкции, мг/м ³	Норма после реконструкции, мг/м ³
NO	25,65	15,46
NO ₂	130,55	95,21

Внедрение этого технического решения позволяет обеспечить работу системы утилизации тепла дымовых газов печи риформинга на нагрузке эквивалентной выработке аммиака 1450 – 1850 тонн в сутки [48].



1	Реактор гидрирования
2	Аппарат сероочистки
3	Трубчатая печь
4	Шахтный реактор
5	Котел утилизатор
6	Котел утилизатор
7	Компрессор технологического воздуха
8	Огневой подогреватель

I	Природный газ на технологический процесс
II	Природный газ на топливо
III	Газ после сероочистного аппарата поз. 104Б
IV	Парогазовая смесь на входе в трубчатую печь поз. 107
V	Конвертированный газ в поз. 110
VI	Технологический воздух на выходе из компрессора поз. 402
VII	Конвертированный газ после кола утилизатора II ступени

Рисунок 11 – Технологическая схема с огневым подогревателем.

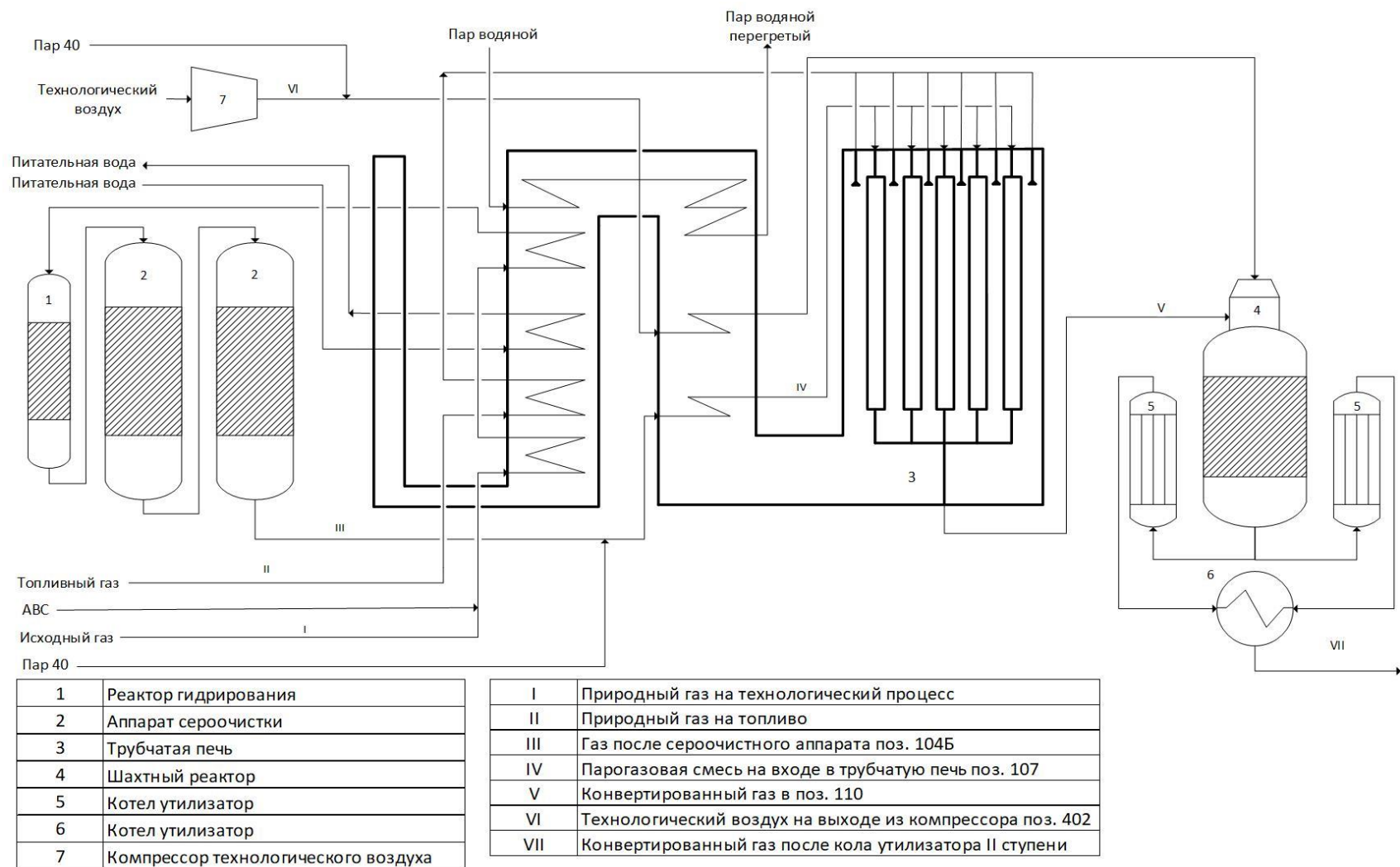


Рисунок 12 – Технологическая схема без огневого подогревателя и компрессора исходного газа.

1.6.2.2 Увеличение поверхности теплообмена змеевика ПГС.

Увеличение поверхности теплообмена змеевика подогрева парогазовой смеси, расположенного в зоне блока теплоиспользующей аппаратуры печи риформинга, обеспечивает эффективный теплообмен при работе агрегата АМ-76 в диапазоне производительности 1450 – 1850 тонн аммиака в сутки.

Существующая поверхность змеевика подогрева ПГС недостаточна при работе агрегата на повышенных нагрузках, так как площадь этой поверхности не была рассчитана на такую пропускную способность по газу равную 200000 м³ в час.

Техническое решение предусматривает замену существующего змеевика ПГС на змеевик с увеличенной поверхностью теплообмена за счет установки двух дополнительных труб в каждом ряду трубного пучка. Змеевик подогрева ПГС представляет собой соединенные между собой 4 ряда труб в каждом из которых находится по 10 труб, после оптимизации, в каждом ряду стало по 12 труб, их суммарное количество увеличилось на 8. Это удалось сделать за счет сокращения расстояния между трубами в ряду с 305 мм до 252 мм, толщина стенки, химический состав и длина труб остались неизменными [5]. Длина трубы составляет $h = 17,1$ м, зная внешний диаметр и толщину стенки внутренний диаметр составит:

$$D_{\text{внут}} = D_{\text{общ}} - l * 2 \quad (1),$$

где $D_{\text{внут}}$ – внутренний диаметр трубы;

$D_{\text{общ}}$ – общий диаметр трубы, мм; l – толщина стенки, мм.

$$D_{\text{внут}} = 140 - 8 * 2 = 124 \text{ мм} = 0,124 \text{ м}$$

Рассчитаем площадь поверхности нагрева одной трубы по формуле:

$$S_{1 \text{ труба}} = \pi \cdot D_{\text{внут}} \cdot h \quad (2),$$

где S – площадь поверхности нагрева, м²;

h —длина трубы, м.

$$S_{1 \text{ труба}} = \pi \cdot D_{\text{внут}} \cdot h = 3,14 \cdot 126 \cdot 17,1 = 6,675 \text{ м}^2$$

Площадь поверхности нагрева всего змеевика:

$$S_{\text{змеевик}} = S_{1 \text{ труба}} \cdot n \quad (3)$$

$$S_{\text{змеевик}} = 6,675 \cdot 40 = 267 \text{ м}^2.$$

Увеличение количества труб в змеевике подогрева ПГС на 8, соответственно увеличит общую площадь, которая станет равной:

$$S_{\text{увел.змеевик}} = S_{1 \text{ труба}} \cdot n \quad (4)$$

$$S_{\text{увел.змеевик}} = 6,675 \cdot 48 = 320,4 \text{ м}^2$$

Итогом стало увеличение площади поверхности теплообмена на 20%, результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Техническая характеристика змеевика ПГС

Параметр	Змеевик ПГС (существующий)	Змеевик ПГС (установленный)
Рабочее давление, МПа (кгс/см ²)	3,73 (38,0)	3,73 (38,0)
Расчетное давление, МПа (кгс/см ²)	4,12 (42,0)	4,12 (42,0)
Рабочая температура, °С:		
на входе	350 - 390	350 - 390
на выходе	500 - 520	475 - 520
Площадь поверхности теплообмена, м ²	267	320
Диаметр и толщина стенки, мм:		
первая пара по ходу	140×11	140×11
вторая пара по ходу	140×8	140×8
Марка материал	08X18H12Б	08X16H14Б

Выводы по разделу: в разделе проведен анализ информации по производству синтез-газа и его дальнейшей конверсии. Рассмотрены способы получения синтез-газа, которые включают в себя три основных метода: частичное окисление и газификация углеводородов или твердого сырья, частичное окисление углеводородного сырья, газификацию угля и лигнита.

Далее рассмотрена конверсия монооксида углерода, в том числе: стадии конверсии, селективное окисление и дальнейшее удаление оксидов углерода. Приведена информация по окончательной очистке: медным щелоком, криогенной очисткой, поглощением при перепаде давления, метанированием, метанолированием.

Рассмотрена термодинамика процесса конверсии и методы снижения энергозатрат в производстве технологических газов. Кроме того, рассмотрено устройство печи риформинга с точки зрения, как основного строения, так и по реакционным трубам в частности. В разделе представлены основные технологические решения по перевооружению агрегата аммиака по узлу редуцирования и подогрева природного газа и по системе утилизации тепла дымовых газов печи риформинга.

2 Предложение по оптимизации процесса получения синтез-газа

Интенсификация процесса получения синтез газа идет по пути повышения температуры разложения углеводородов и уменьшения продолжительности контакта в зоне реакции [64]. Это приводит к повышению теплонапряженности металла реакционных труб и достижению на их поверхности температуры около 1100 °С.

Современные печи пиролиза представляют собой сложные устройства, внутри которых смонтированы трубные пучки (змеевики). Часть труб каждого змеевика размещается в конвективной камере для подогрева сырья до 600 °С, другая часть расположена в высокотемпературной радиантной зоне, где поток газов подогревается при пониженном давлении до 850 °С. В печах высокотемпературного каталитического пиролиза с коротким временем контакта реагирующих компонентов, змеевики в топочной камере подвешены вертикально на тягах и пружинах, что обеспечивает возможность свободного деформирования труб.

Используемые газовые горелки акустического типа создают равномерный нагрев футеровки печи до 1100 – 1200 °С. При этом температура наружной поверхности выходных реакционных труб радиантной секции змеевика может повышаться до 1100 – 1150 °С, что является предельным значением для большинства известных жаропрочных сплавов. Об этом же свидетельствуют и кратковременные испытания сплава 45X26H33C2B2 в экстремальных условиях, приведенные в таблице 3.

Таблица 3 – Механические свойства сплава 45X26H33C2B2

Температура испытания, °С	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
20	565	351	10,67	10,33
800	326	202	16,80	26,80
900	220	175	18,50	31,28
1000	136	114	28,00	48,81
1100	72	65	32,65	54,10

σ_b – предел прочности; $\sigma_{0,2}$ – предел текучести; δ – относительное удлинение; ψ – остаточная деформация.

Для пиролизных печей максимально допустимая температура стенки радиантных змеевиков, выполненных из рассматриваемой стали, составляет 1070 °С. Давление внутри выходных труб змеевика может варьировать в пределах от (0,16 – 0,2) МПа до 0,7 МПа (максимально допустимое значение).

Теплонапряженность поверхности выходной трубы, работающей в наиболее жестких термических условиях, достигает 150 – 200 кВт/м² [66]. В процессе эксплуатации система реакционных змеевиков подвергается циклическому изменению температур при плановых и аварийных остановках с последующими выходами на штатный тепловой режим. В качестве негативного процесса в условиях пиролиза следует отметить образование свободного углерода, который отлагается в виде слоя кокса на внутренней поверхности труб. Тем самым нарушаются условия теплообмена между стенкой трубы и газовым потоком, что приводит к локальному перегреву трубных элементов реакционного змеевика и способствует так называемому прогару.

Отложение кокса также благоприятствует ускорению коррозии и износу материала труб, что ведет к снижению выхода олефинов, сокращению срока службы труб, а также к уменьшению длительности межремонтных периодов эксплуатации печей [65]. Следует отметить, что скорость отложения кокса зависит не только от состава сырья и температуры процесса, но и от конструктивных параметров установки. Наибольшее коксообразование наблюдается на выходных трубах с повышенной температурой стенки. Оно также возрастает при резких колебаниях производственного температурного режима. Все эти обстоятельства определяют ресурс эксплуатации жаростойких реакционных труб в печах риформинга.

С целью повышения надежности работы реакционных труб, являющихся одним из самых ответственных и самых металлоемких элементов в установках конверсии углеводородов, был предложен новый

базовый сплав на железоникелевой основе типа ХНЗЗБС, легированный микродобавками [63]. Он включает хром, никель, ниобий, церий, кремний, марганец, ванадий, титан, алюминий, вольфрам и железо при обязательном соблюдении двух дополнительных условий, указанных на рисунке 13.

$$\begin{aligned} \%Ni + 32\%C + 0,6\%Mn + \%Cu &= 40,08 - 46,870\% \\ \%Cr + 3\%Ti + \%V + \%Mo + 1,6\%Si + 0,6\%Nb &= 21,322 - 26,39\% \end{aligned}$$

Рисунок 13 – Дополнительные условия для сплава

Заявляемый сплав является чисто аустенитным, так как его структура сохраняется при нагревании [69]. Он не упрочняется термообработкой, то есть не склонен к дисперсионному твердению, выплавляется только в индукционных печах с основной футеровкой и использованием преимущественно чистых шихтовых материалов.

Установлено, что испытанные образцы после разрыва слабо окислены, удлинение и уменьшение площади поперечного сечения равны нулю.

Значение предела длительной прочности нового сплава при температуре 960°C за 100000 часов, полученное методом экстраполяции, составляет 17,4 Н/мм², что на 26% выше данных по жаропрочности сплава 45Х25Н35ВС [67].

Высокий уровень механических свойств сплава был подтвержден при температурах 20 °С и 960 °С на образцах с рабочей частью диаметром 5 мм, длиной 25 мм по ГОСТ 9651, данные представлены в таблице 4. Это позволяет уменьшить толщину стенок реакционных труб и улучшить тем самым их теплофизические свойства.

Таблица 4 – Механические свойства сплава ХНЗЗБС

Температура испытания, °С	σ_B , Н/мм ²	$\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	δ , %	ψ , %
20	480...580	240...300	9,9...14,3	8,5...13,8
960	110...128	105...119	18,0...21,5	29,0...39,0

Выводы по разделу: в разделе проведен анализ информации, по которой сделан вывод о том, что реакционные трубы, используемые в данный момент, имеют следующие недостатки:

- необходимость поддержания более высокой температуры наружных стенок труб по сравнению с температурой слоя катализатора, что приводит к повышенному расходу энергоносителей и сокращению срока эксплуатации реакционных труб;
- выбор оптимальных размеров гранул катализатора зачастую не согласуется с диаметром трубы, вследствие чего могут возникать неоднородности полей температур и скоростей газа по сечению труб.
- проектная мощность печи с реакционными трубами указанных размеров по товарному аммиаку составляет 1360 тонн в сутки.
- при переходе к увеличенной производительности агрегата до 1750 тонн в сутки лимитирующими факторами являются:
- недостаточный объем загрузки катализатора, так как для увеличения производительности необходимо увеличить нагрузку по природному газу, однако количество катализатора, имеющегося в трубчатой печи риформинга не достаточно чтобы переработать такое количество газа, как следствие, из-за недостатка катализатора и его активности, снижается степень конверсии метана после трубчатой печи;
- недостаточная площадь поперечного сечения реакционной трубы, как следствие, увеличение скорости газа и повышение гидравлического сопротивления слоя катализатора, по проекту ГИАП, реакционные трубы имеют специально рассчитанную толщину стенки трубы, которая на

прямою влияет на площадь сечения, а также внутренний и внешний диаметр.

По данным из открытых источников выяснено, что на момент проектирования агрегата не были разработаны специальные сплавы металлов, которые могли бы выдерживать экстремальные нагрузки возникающие при работе печи риформинга. Кроме того, более толстостенные трубы характеризуются большим термическим сопротивлением стенки трубы, что приводит к повышению температуры на её внешней поверхности и к уменьшению срока службы трубы, а также к повышению температуры дымового газа на выходе из радиационной камеры. Уменьшение толщины стенки трубы позволяет снизить указанные негативные факторы.

Предполагается, что в качестве обогреваемых реакционных труб можно использовать трубы, изготовленные из сплава *XH33BC*. Это позволит увеличить внешний диаметр реакционной трубы при одновременном уменьшении толщины стенки, что улучшит процесс теплопередачи. С другой стороны, это делает возможным ведение процесса в более мягком температурном режиме, способствуя тем самым лучшему использованию углеводородного сырья и продлению прогнозируемого срока эксплуатации реакционных труб с 12,5 до 15 лет.

Учитывая данную информацию сделан вывод о том, что необходимо произвести расчет на пригодность к использованию реакционных труб, выполненных из нового сплава с диаметром 125×12 мм, вместо существующих труб с диаметром 121×16 мм, в печи риформинга на агрегате по производству аммиака.

3 Расчетная часть

В результате использования более совершенных труб, большего внешнего диаметра при одновременно меньшей толщине стенки, можно достигнуть следующих эффектов:

- пропускная способность и как следствие нагрузка на агрегат по природному газу вырастает с 33200 нм^3 в час до 55000 нм^3 в час;
- площадь поперечного сечения трубы увеличивается в 1,3 раза;
- толщина стенки реакционной трубы уменьшается с 22 мм до 12 мм, за счет этого увеличивается общий объем загружаемого катализатора (таблица 5);
- увеличение теплопереноса за счет уменьшения толщины стенки реакционной труб.

Таблица 5 – Изменение общего объема загружаемого катализатора

Диаметр трубы, мм	121×16	125×12
Объем катализатора, м^3	41	53

3.1 Расчет базового материально-теплового баланса трубчатой печи

Исходя из поставленной цели, план работ включал предварительное обследование стадии подготовки газа – трубчатой печи с целью получения исходных данных для составления «базового» материально-теплового баланса. «Базовый» баланс необходим для определения основных показателей трубчатой печи, которые в дальнейшем будут положены в основу кинетического и гидравлического расчета реакционных труб.

В состав исходных данных вошла следующая информация:

- технологический регламент агрегата в новой редакции;
- рапорты операторов ЦПУ;
- журнал по результатам ручных измерений по месту;
- результаты штатного аналитического контроля потоков;
- данные о работе катализатора, загруженного в трубчатую печь;
- техническая характеристика печи риформинга;
- копии паспортов на измерительные диафрагмы;
- основные технологические показатели агрегата аммиака.

В процессе конверсии метан окисляется водяным паром, двуокисью углерода или кислородом по реакциям (1) – (5). Уравнения констант равновесия реакций (2) – (5) приведем в таблице 6.

Таблица 6 – Уравнения констант равновесия для реакций (2) – (5)

Реакции			
2	3	4	5
$K_{P2} = \frac{P_{CO}P_{H_2}^3}{P_{CH_4}P_{H_2O}}$	$K_{P3} = \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{P_{CO}P_{H_2O}}$	$K_{P4} = \frac{P_{CO}^2P_{H_2}^2}{P_{CH_4}P_{CO_2}}$	$K_{P5} = \frac{P_{CO}P_{H_2}^2}{P_{CH_4}P_{O_2}^{0,5}}$

Состав конвертированного газа определяется положением равновесия независимых реакций 2 и 3.

Реакция 4 является производной, а реакцией 5 можно пренебречь, так как константа ее равновесия K_{P5} в интервале температур 327 – 1127 °С настолько велика (таблица 7), что концентрация непрореагировавшего кислорода равновесной газовой смеси практически равна нулю. В расчетах принимается, что все газы являются идеальными, а добавляемый кислород реагирует с водородом с образованием водяного пара.

Таблица 7 – Уравнение равновесного состава газовой смеси и парциальных давлений ее компонентов

Температура, °C	Реакции			
	2	3	4	5
327	$5,058 \cdot 10^{-7}$	27,08	$1,868 \cdot 10^{-8}$	$2,169 \cdot 10^{12}$
427	$2,687 \cdot 10^{-4}$	9,017	$2,978 \cdot 10^{-5}$	$1,028 \cdot 10^{12}$
527	$3,120 \cdot 10^{-2}$	4,038	$7,722 \cdot 10^{-3}$	$6,060 \cdot 10^{11}$
627	1,306	2,204	0,5929	$4,108 \cdot 10^{11}$
727	26,56	1,374	19,32	$3,056 \cdot 10^{11}$
827	$3,133 \cdot 10^2$	0,9444	$3,316 \cdot 10^2$	$2,392 \cdot 10^{11}$
927	$2,473 \cdot 10^3$	0,6966	$3,548 \cdot 10^3$	$1,957 \cdot 10^{11}$
1027	$1,428 \cdot 10^4$	0,5435	$2,626 \cdot 10^4$	$1,652 \cdot 10^{11}$
1127	$6,402 \cdot 10^4$	0,4406	$1,452 \cdot 10^5$	$1,425 \cdot 10^{11}$

Равновесный состав газовой смеси и парциальные давления ее компонентов в общем виде выражаются уравнениями, приведенными в таблице 8.

Таблица 8 – Уравнения равновесного состава газовой смеси и парциальных давлений ее компонентов

Компоненты	Объем газовой смеси, нм ³		Парциальное давление компонентов в конечной смеси, атм
	Начальный	Конечный	
CH ₄	1	1 - α	$\frac{(1 - \alpha)}{(1 + a + v + \gamma + 2\alpha)} P$
H ₂ O	a	a - α - β + 2б	$\frac{(a - \alpha - \beta + 2б)}{(1 + a + v + \gamma + 2\alpha)} P$
O ₂	б	-	-
CO	-	α - β	$\frac{(\alpha - \beta)}{(1 + a + v + \gamma + 2\alpha)} P$

Продолжение таблицы 8

CO ₂	в	в - β	$\frac{(в + \beta)}{(1 + а + в + \gamma + 2\alpha)} P$
H ₂	-	3α + β - 2б	$\frac{(3\alpha + \beta - 2б)}{(1 + а + в + \gamma + 2\alpha)} P$
N ₂	γ	γ	$\frac{\gamma}{(1 + а + в + \gamma + 2\alpha)} P$
Всего	1 + а + б + в + γ	1 + а + в + γ + 2α	P
Примечание: α – число молей CH ₄ ; вступившего в реакцию 1; β – число молей CO; вступившего в реакцию 4; а – отношение H ₂ O : CH ₄ в исходной смеси; б – отношение O ₂ : CH ₄ в исходной смеси; в – отношение CO ₂ : CH ₄ в исходной смеси; γ – отношение N ₂ : CH ₄ в исходной смеси; P – общее абсолютное давление, атм.			

Подставляя значения парциальных давлений компонентов в уравнения констант равновесия реакции 1 и 4, получим:

$$K_{P_1} = \frac{(\alpha - \beta)(3\alpha + \beta - 2б)^3}{(1 - \alpha)(1 + а + в + \gamma + 2\alpha)^2(а - \alpha - \beta + 2б)} P^2 \quad (5)$$

$$K_{P_4} = \frac{(в + \beta)(3\alpha + \beta - 2б)}{(\alpha - \beta)(а - \alpha - \beta + 2б)} P^2 \quad (6)$$

Пользуясь числовыми значениями K_{P_1} и K_{P_4} , приведенными в таблице 6, и решая совместно уравнения 5 и 6, можно определить для заданных условий равновесный состав газовой смеси.

Исходя из цели и полученных данных были проведены:

- Расчет количества и состава материальных потоков, подаваемых на первичный риформинг (таблица 9).
- Расчет равновесного состава конвертированного газа на выходе из труб (таблицы 10 – 12).
- Расчеты количества и состава топливного газа, подаваемого в горелки трубчатой печи; количества, состава и температуры дымового газа после горения (таблица 13).
- Материально тепловой баланс систем первичного риформинга, вторичного риформинга и метанирования (рисунок 14,15, таблица 14).

Таблица 9 – Количества и составы материальных потоков, подаваемых на первичный риформинг

Обозначение потока	FE1001	FE1002	MG	FT1119	PGS
Общий массовый расход, кг/ч	1031,579	21971,090	23002,670	103000,000	126002,680
Реальный расход, м ³ /ч	2500	29817	32317	128149	160466
Температура, °С	365,000	365,000	364,647	324,000	482,000
Давление, кгс/см ²	30,967	38,867	30,967	33,967	30,967
Молярный состав газа:					
Метан	0,7700	97,3658	89,8933	0,0000	18,1040
Вода	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	79,8605
Монооксид углерода	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Водород	72,0400	0,0000	5,5729	0,0000	1,1224
Диоксид углерода	0,0000	0,0860	0,0794	0,0000	0,0160
Азот	26,7200	0,7000	2,7129	0,0000	0,5464
Аргон	0,4700	0,0000	0,0364	0,0000	0,0073
Кислород	0,0000	0,0020	0,0018	0,0000	0,0004
Аммиак	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Сероводород	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Монооксид азота	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Этан	0,0000	1,2701	1,1718	0,0000	0,2360
Пропан	0,0000	0,4200	0,3875	0,0000	0,0780
Бутан	0,0000	0,1310	0,1209	0,0000	0,0243
Пентан	0,0000	0,0250	0,0231	0,0000	0,0046
Метанол	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Диоксид серы	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Обозначения: FE1001 – водородная фракция; FE1002 – природный газ на процесс; MG – смешанный газ; FT1119 – пар на процесс; PGS – парогазовая смесь в трубы.					

Таблица 10 – Равновесный состав конвертированного газа на выходе из труб печи при температуре 742,3 °С

Обозначение потока	FE1001	FE1002	MG	FT1119	PGS	CG1	CG_D
Общий массовый расход, кг/ч	1031,579	21971,090	23002,670	103000,000	126002,680	126002,680	47405,727
Реальный расход, м ³ /ч	2500	29817	32317	128149	160466	197678	100191
Температура, °С	365,000	365,000	364,647	324,000	482,000	742,300	20,000
Давление, кгс/см ²	30,967	38,867	30,967	33,967	30,967	28,467	28,467
Молярный состав газа:							
Метан	0,7700	97,3658	89,8933	0,0000	18,1040	5,9519	11,7387
Вода	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	79,8605	49,2411	0,0917
Монооксид углерода	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	3,2453	6,3998
Водород	72,0400	0,0000	5,5729	0,0000	1,1224	34,9300	68,8987
Диоксид углерода	0,0000	0,0860	0,0794	0,0000	0,0160	6,1819	11,9835
Азот	26,7200	0,7000	2,7129	0,0000	0,5464	0,4435	0,8748
Аргон	0,4700	0,0000	0,0364	0,0000	0,0073	0,0059	0,0117
Кислород	0,0000	0,0020	0,0018	0,0000	0,0004	0,0003	0,0006
Аммиак	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Сероводород	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Монооксид азота	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Этан	0,0000	1,2701	1,1718	0,0000	0,2360	0,0002	0,0004
Пропан	0,0000	0,4200	0,3875	0,0000	0,0780	0,0000	0,0000
Бутан	0,0000	0,1310	0,1209	0,0000	0,0243	0,0000	0,0000
Пентан	0,0000	0,0250	0,0231	0,0000	0,0046	0,0000	0,0000
Метанол	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Диоксид серы	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Обозначения: FE1001 – водородная фракция; FE1002 – природный газ на процесс; MG – смешанный газ; FT1119 – пар на процесс; PGS – парогазовая смесь трубы; CG1 – конвертированный газ влажный, CG_D – конвертированный газ сухой на выходе из реакционных труб.							

Таблица 11 – Равновесный состав конвертированного газа на выходе из труб печи при температуре 752,3 °С

Обозначение потока	FE1001	FE1002	MG	FT1119	PGS	CG1	CG_D
Общий массовый расход, кг/ч	1031,579	21971,090	23002,670	103000,000	126002,680	126002,680	48146,293
Реальный расход, м ³ /ч	2500	29817	32317	128149	160466	199234	102652
Температура, °С	365,000	365,000	364,647	324,000	482,000	752,300	20,000
Давление, кгс/см ²	30,967	38,867	30,967	33,967	30,967	28,467	28,467
Молярный состав газа:							
Метан	0,7700	97,3658	89,8933	0,0000	18,1040	5,5176	10,7046
Вода	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	79,8605	48,4031	0,0916
Монооксид углерода	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	3,5404	6,8678
Водород	72,0400	0,0000	5,5729	0,0000	1,1224	35,8908	69,6376
Диоксид углерода	0,0000	0,0860	0,0794	0,0000	0,0160	6,2016	11,8321
Азот	26,7200	0,7000	2,7129	0,0000	0,5464	0,4401	0,8538
Аргон	0,4700	0,0000	0,0364	0,0000	0,0073	0,0059	0,0114
Кислород	0,0000	0,0020	0,0018	0,0000	0,0004	0,0003	0,0006
Аммиак	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Сероводород	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Монооксид азота	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Этан	0,0000	1,2701	1,1718	0,0000	0,2360	0,0002	0,0004
Пропан	0,0000	0,4200	0,3875	0,0000	0,0780	0,0000	0,0000
Бутан	0,0000	0,1310	0,1209	0,0000	0,0243	0,0000	0,0000
Пентан	0,0000	0,0250	0,0231	0,0000	0,0046	0,0000	0,0000
Метанол	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Диоксид серы	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Обозначения: FE1001 – водородная фракция; FE1002 – природный газ на процесс; MG – смешанный газ; FT1119 – пар на процесс; PGS – парогазовая смесь трубы; CG1 – конвертированный газ влажный, CG_D – конвертированный газ сухой на выходе из реакционных труб.							

Таблица 12 – Равновесный состав конвертированного газа на выходе из труб печи при температуре 762,3 °С

Обозначение потока	FE1001	FE1002	MG	FT1119	PGS	CG1	CG_D
Общий массовый расход, кг/ч	1031,579	21971,090	23002,670	103000,000	126002,680	126002,664	48864,277
Реальный расход, м ³ /ч	2500	29817	32317	128149	160466	200777	105082
Температура, °С	365,000	365,000	364,647	324,000	482,000	762,300	20,000
Давление, кгс/см ²	30,967	38,867	30,967	33,967	30,967	28,467	28,467
Молярный состав газа:							
Метан	0,7700	97,3658	89,8933	0,0000	18,1040	5,0910	9,7234
Вода	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	79,8605	47,5930	0,0916
Монооксид углерода	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	3,8436	7,3402
Водород	72,0400	0,0000	5,5729	0,0000	1,1224	36,8216	70,3330
Диоксид углерода	0,0000	0,0860	0,0794	0,0000	0,0160	6,2078	11,6658
Азот	26,7200	0,7000	2,7129	0,0000	0,5464	0,4367	0,8341
Аргон	0,4700	0,0000	0,0364	0,0000	0,0073	0,0059	0,0112
Кислород	0,0000	0,0020	0,0018	0,0000	0,0004	0,0003	0,0006
Аммиак	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Сероводород	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Монооксид азота	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Этан	0,0000	1,2701	1,1718	0,0000	0,2360	0,0002	0,0003
Пропан	0,0000	0,4200	0,3875	0,0000	0,0780	0,0000	0,0000
Бутан	0,0000	0,1310	0,1209	0,0000	0,0243	0,0000	0,0000
Пентан	0,0000	0,0250	0,0231	0,0000	0,0046	0,0000	0,0000
Метанол	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Диоксид серы	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Обозначения: FE1001 – водородная фракция; FE1002 – природный газ на процесс; MG – смешанный газ; FT1119 – пар на процесс; PGS – парогазовая смесь трубы; CG1 – конвертированный газ влажный, CG_D – конвертированный газ сухой на выходе из реакционных труб.							

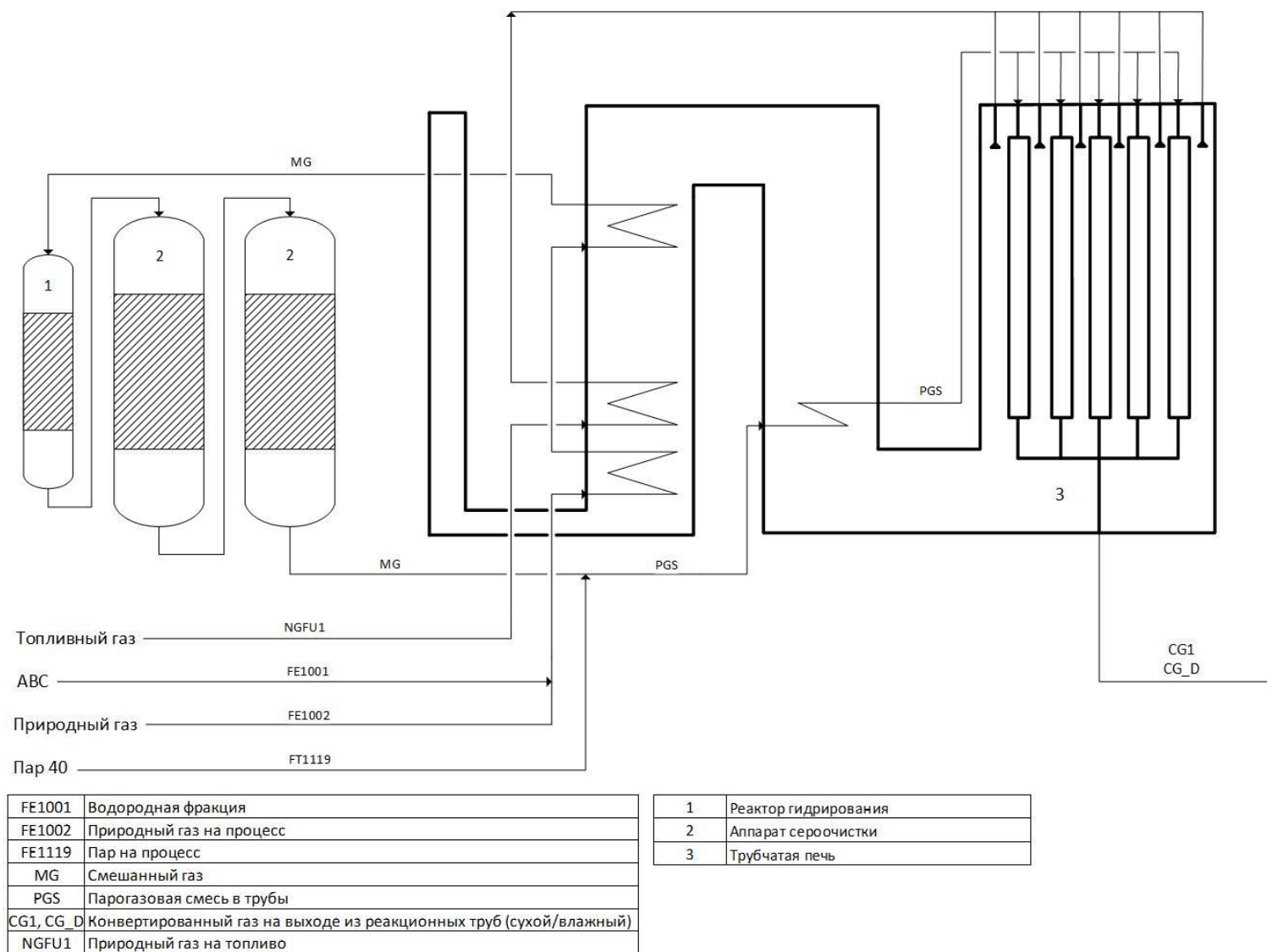


Рисунок 14 – Схема материальных потоков первичного риформинга.

Таблица 13 – Количество и состав топливного газа, подаваемого в горелки трубчатой печи; количество, состав и температура дымового газа после горения

Обозначение потока	NGFU1	TPGM	S2	S3A	FI1148	FI1149	FI1150	AI1	SM2
Общий массовый расход, кг/ч	11317,583	4508,934	4475,832	11996,312	3797,103	5998,156	5998,156	211189,391	223185,688
Реальный расход, м ³ /ч	15356	9671	9600	18956	6000	9478	9478	163398	180163
Температура, °С	177,000	200,000	200,000	183,845	183,845	183,845	183,845	12,000	1693,267
Давление, кгс/см ²	2,500	5,400	5,400	2,500	2,500	2,500	2,500	0,010	-0,001
Молярный состав газа:									
Метан	97,3611	8,9414	8,9414	63,3481	63,3481	63,3481	63,3481	0,0000	0,0000
Вода	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	16,4169
Монооксид углерода	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Водород	0,0000	64,7482	64,7482	24,9071	24,9071	24,9071	24,9071	0,0000	0,0000
Диоксид углерода	0,0860	0,0000	0,0000	0,0529	0,0529	0,0529	0,0529	0,0000	6,9607
Азот	0,7000	21,6856	21,6856	8,7727	8,7727	8,7727	8,7727	78,0002	71,6804
Аргон	0,0000	3,6999	3,6999	1,4233	1,4233	1,4233	1,4233	1,0000	1,0567
Кислород	0,0020	0,0000	0,0000	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	20,9998	3,8791
Аммиак	0,0000	0,9250	0,9250	0,3558	0,3558	0,3558	0,3558	0,0000	0,0000
Сероводород	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Монооксид азота	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0062
Этан	1,2700	0,0000	0,0000	0,7815	0,7815	0,7815	0,7815	0,0000	0,0000
Пропан	0,4200	0,0000	0,0000	0,2584	0,2584	0,2584	0,2584	0,0000	0,0000

Продолжение таблицы 13

Бутан	0,1310	0,0000	0,0000	0,0806	0,0806	0,0806	0,0806	0,0000	0,0000
Пентан	0,0250	0,0000	0,0000	0,0154	0,0154	0,0154	0,0154	0,0000	0,0000
Гексан	0,0048	0,0000	0,0000	0,0030	0,0030	0,0030	0,0030	0,0000	0,0000
Метанол	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Диоксид серы	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Обозначения: NGFU1 – природный газ на топливо; TPGM – смесь танковых и продувочных газов в коллектор; S2 – то же на топливо; S3A – топливный газ; FI1148 – топливный газ в конвективную зону; FI1149, FI1150 – топливный газ в горелки радиационной зоны; AI1 – воздух горения; SM2 – дымовой газ из горелок.

Таблица 14 – Материально-тепловой баланс систем первичного, вторичного риформинга и метанирования

Обозначение потока	NG	АНМ	ST	S5	S7A	S7A_D	AP5	S9	S9_D	S27G
Общий массовый расход, кг/ч	21971,088	1021,632	103000,000	125992,719	125992,719	45745,047	62402,688	188395,406	101765,438	54914,070
Реальный расход, м ³ /ч	29817	2500	128149	160466	195208	95657	50000	259966	152438	134378
Температура, °С	14,500	30,000	365,000	482,000	764,000	20,000	473,000	890,000	20,000	30,000
Давление, кгс/см ²	39,100	50,967	34,067	26,967	28,500	28,500	31,999	27,900	27,900	50,967
Молярный состав газа:										
Аммиак	0,0000	0,0272	0,0000	0,0004	0,0003	0,0000	0,0000	0,0453	0,0026	0,0272
Диоксид углерода	0,0860	0,0000	0,0000	0,0160	5,8468	11,7083	0,0000	5,7305	9,6501	0,0000
Монооксид углерода	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	3,0649	6,2510	0,0000	5,6584	9,6461	0,0000

Продолжение таблицы 14

Водород	0,0000	72,2746	0,0000	1,1260	33,0578	67,4388	0,0000	32,8423	55,9965	72,2746
Монооксид азота	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Вода	0,0000	0,0940	100,000	79,8620	50,9165	0,0916	9,0909	41,2885	0,0924	0,0940
Аргон	0,0000	0,3381	0,0000	0,0053	0,0043	0,0088	0,9090	0,1781	0,3035	0,3381
Метан	97,3658	0,7717	0,0000	18,1041	6,6624	13,5899	0,0000	0,3061	0,5221	0,7717
Этан	1,2701	0,0000	0,0000	0,2360	0,0003	0,0007	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Пропан	0,4200	0,0000	0,0000	0,0780	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Бутан	0,1310	0,0000	0,0000	0,0243	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Пентан	1,0250	0,0000	0,0000	0,0046	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Метанол	0,0000	0,0028	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0028
Кислород	0,0020	0,0000	0,0000	0,0004	0,0003	0,0006	19,0909	0,0000	0,0000	0,0000
Азот	0,7000	26,4916	0,0000	0,5428	0,4462	0,4462	70,9092	13,9507	23,7868	26,4916
<p>Обозначения: NG – природный газ; АНМ – водородная фракция в природный газ, ST – пар на процесс; S5 – парогазовая смесь в трубы; S7A – конвертированный газ из реакционных труб, влажный; S7A_D – конвертированный газ из реакционных труб, сухой; AP5 – паровоздушная смесь во вторичный риформер; S9 – конвертированный газ на выходе из вторичного риформера; S9_D – конвертированный газ на выходе из вторичного риформера, сухой; S27G – синтез-газ после метанатора.</p>										

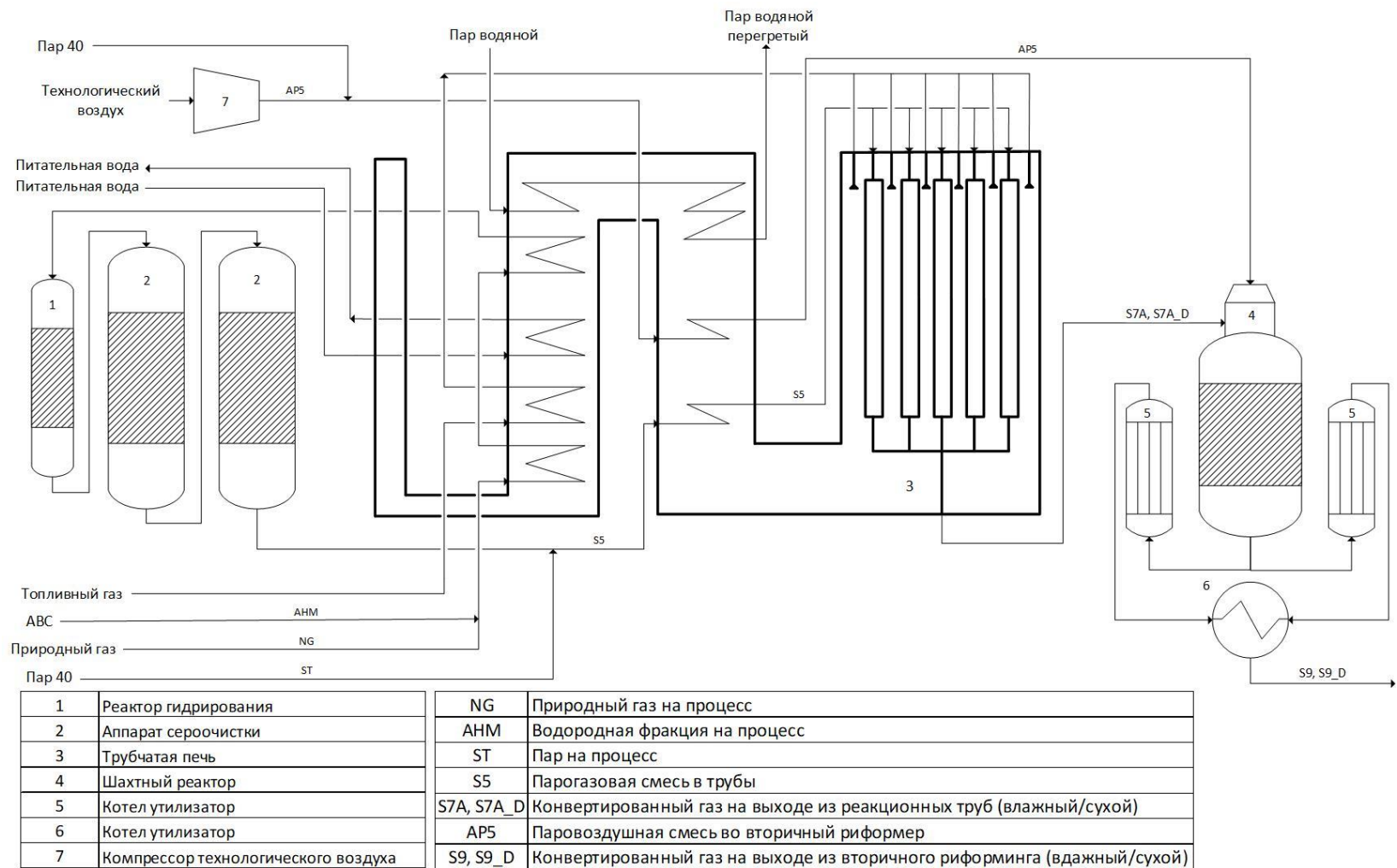


Рисунок 15 – Схема материальных потоков первичного и вторичного риформинга

3.2 Кинетический расчет реакционных труб

Кинетический расчет выполнен для реакционных труб диаметром 121×16 и 125×12 мм, заполненных катализатором НИАП-03-01, при производительности агрегата по производству аммиака 50 тонн аммиака час. За базу исходных данных для кинетического расчета реакционных труб по параметрам ПГС и дымового газа, были взяты данные из таблиц материально-теплого баланса, рассчитанных ранее.

При расчете предлагается равновесная модель протекания процесса, удовлетворяющая точности, предъявляемой к проверочному расчету. По методике рассчитывается состав влажного (m_i) и сухого ($m_{iс}$) конвертированного газа в объемных долях. Расход сухого газа на выходе из печи определяется по формуле 7 и 8 [68].

$$V_{с.г} = V_{п.г.с} \cdot \sum_{i=1}^5 \mu_i \quad (7)$$

$$V_{п.г.с} = V_{п.г} (1 + m) \quad (8)$$

где μ_i – удельные мольные доли конвертированного газа.

Далее определяются энтальпии на входе и выходе из реакционных труб ($H_{вх}$ и $H_{вых}$) и тепловую нагрузку на реакционные трубы по формуле 9.

$$Q_{т.п} = \left(\frac{1}{22,4} \right) [H_{вых} V_{с.г} (1 + m_{вых}) - H_{вх} V_{п.г.с}] \quad (9)$$

где $m_{вых}$ – соотношение пар : газ на выходе из реакционных труб.

В таблицах 15 – 20 приведены распределения параметров конвертированного газа по длине трубы (по высоте радиационной зоны) сверху вниз для каждого из вариантов расчета через каждый метр катализаторной трубы.

На рисунках 16 – 17 показаны графически распределения температуры дымового газа, стенок труб и средней по сечению трубы температуры конвертированного газа.

Из полученных данных следует, что в режиме работы агрегата на момент обследования (производительность по аммиаку – 50 тонн в час) при использовании труб 125x12 вместо 121x16 достигается:

- снижение содержание метана в сухом газе на выходе из реакционных труб на 2,135% (11,4419% против 13,5768%), что дает возможность существенно увеличить нагрузку на трубчатую печь;

- снижение линейной скорости газа в слое катализатора на ~0,5 м/с, что не значительно влияет на производительность печи, однако позволяет более качественно проводить реакцию;

- увеличение тепловой нагрузки на трубы на 7,4%, что свидетельствует о увеличении теплопередачи новых труб;

- максимальная и средняя по длине температура стенки для обеих труб остается в пределах нормы;

- распределения температуры конвертированного газа по сечению для обеих труб отличаются несущественно.

3.2.1 Результаты кинетического расчета. Трубы 121×16 мм

Исходные данные:

- длина реакционной трубы 13,6 м;
- внешний диаметр трубы 121 мм;
- толщина стенки 16 мм;
- теплопроводность стенок труб 25 Вт/м·К;
- термическое сопротивление загрязнению 0,0001 м²·К/Вт;
- порозность катализатора 0,547;
- насыпная плотность катализатора 1065 кг/м³;
- марка катализатора НИАП-03-01.

Таблица 15 – Поток газа на входе (на 42 трубы)

Вещества	влажн., %	сух., %	нм ³ /ч	кг/ч
CH ₄	18,1041	89,8952	2917,091	2088,304
H ₂ O	79,8609	0,0000	12867,889	10344,267
H ₂	1,1224	5,5733	180,853	16,269
CO ₂	0,0160	0,0794	2,578	5,063
N ₂	0,5464	2,7131	88,041	110,057
Ar	0,0074	0,0362	1,176	2,096
C ₂ H ₆	0,2360	1,1719	38,027	51,024
C ₃ H ₈	0,0780	0,3873	12,568	24,731
C ₄ H _{10.1}	0,0243	0,1207	3,915	10,155
C ₅ H _{10.2}	0,0046	0,0228	0,741	2,386
Итого	100,000	100,000	16112,88	12654,35

Поток газа на выходе из реактора: пар/газ = 3,965; расход сухого газа = 3245 нм³/ч; T = 482 °C; P = 29,5 атм.

Таблица 16 – Характеристика потока газа на выходе из трубы (на одну трубу)

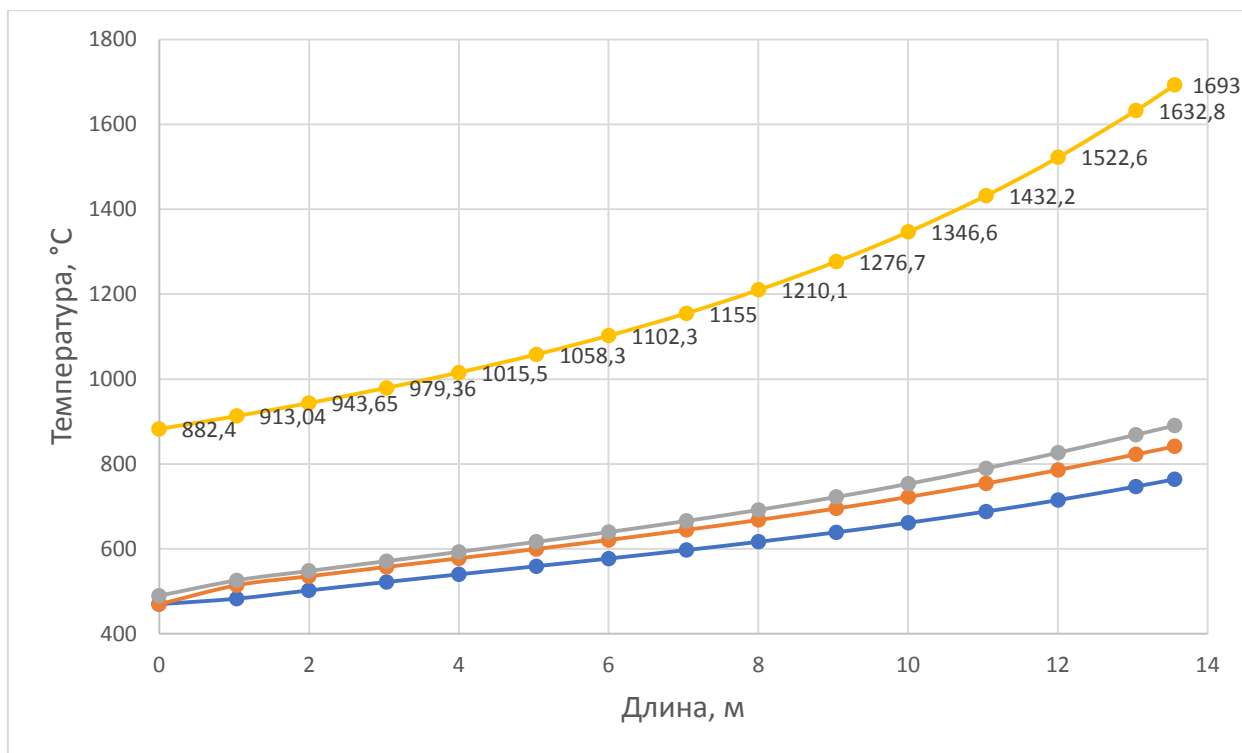
Вещества	влажн., %	сух., %	нм ³ /ч	кг/ч
CH ₄	6,6552	13,5768	31,064	22,238
H ₂ O	50,9813	0,0000	237,960	191,292
CO	3,1502	6,4264	14,704	18,378
H ₂	32,9913	67,3034	153,990	13,853
CO ₂	5,7670	11,7649	26,918	52,862
N ₂	0,4491	0,9162	2,096	2,620
Ar	0,0060	0,0122	0,028	0,050
Итого	100,000	100,000	466,76	301,29

Общая тепловая нагрузка трубы = 0,14271 Гкал\ч. поток газа на выходе из реактора: пар/газ = 1,04; расход сухого газа = 228,8 нм³/ч; T = 764,1 °C; P = 29,5 атм.

Таблица 17 – Распределение температуры по длине трубы

Длина, м	T кон. газ	T внутр.	T внеш.	T гр. газа
0	469,75	469,75	489,75	882,40
1,0377	482,89	514,46	526,09	913,04
2,0013	502,21	535,48	548,07	943,65
3,039	522,11	557,53	571,32	979,36
4,0026	540,07	577,81	592,94	1015,5
5,0403	559,27	599,90	616,72	1058,3
6,0039	577,31	621,00	639,69	1102,3
7,0416	597,29	644,73	665,82	1155,0
8,0052	616,76	668,15	691,90	1210,1
9,0429	639,15	695,20	722,36	1276,7
10,006	661,65	722,42	753,32	1346,6
11,044	688,12	754,23	789,84	1432,2
12,008	715,08	786,10	826,70	1522,6
13,045	746,99	822,63	868,98	1632,8
13,564	764,15	841,52	890,68	1693,0

Коэффициенты уравнения для расчета температурного профиля греющего газа ($T = A + B*x + C*x*x + D*x*x*x$): A = 880,1; B = 31,91; C = -0,1502; D = 0,1627.



Сверху вниз 1 – дымовой газ, 2 – внешняя стенка, 3 – внутренняя стенка, 4 – конвертированный газ.

Рисунок 16 – Температура по длине радиационной зоны. Труба 121×16 мм.

3.2.2 Результаты кинетического расчета. Трубы 125×12 мм

Исходные данные:

- длина реакционной трубы 13,6 м;
- внешний диаметр трубы 125 мм;
- толщина стенки 12 мм;
- теплопроводность стенок труб 25 Вт/м·К;
- термическое сопротивление загрязнению 0,0001 м²·К/Вт;
- порозность катализатора 0,547;
- насыпная плотность катализатора 1065 кг/м³;
- марка катализатора НИАП-03-01.

Таблица 18 – Поток газа на входе (на 42 трубы)

Вещества	влажн., %	сух., %	нм ³ /ч	кг/ч
CH ₄	18,1041	89,8952	2917,091	2088,304
H ₂ O	79,8609	0,0000	12867,889	10344,267
H ₂	1,1224	5,5733	180,853	16,269
CO ₂	0,0160	0,0794	2,578	5,063
N ₂	0,5464	2,7131	88,041	110,057
Ar	0,0074	0,0362	1,176	2,096
C ₂ H ₆	0,2360	1,1719	38,027	51,024
C ₃ H ₈	0,0780	0,3873	12,568	24,731
C ₄ H _{10_1}	0,0243	0,1207	3,915	10,155
C ₅ H _{10_2}	0,0046	0,0228	0,741	2,386
Итого	100,000	100,000	16112,88	12654,35

Поток газа на выходе из реактора: пар/газ = 3,965; расход сухого газа = 3245 нм³/ч; T = 482 °C; P = 29,5 атм.

Таблица 19 – Характеристика потока газа на выходе из трубы (на одну трубу)

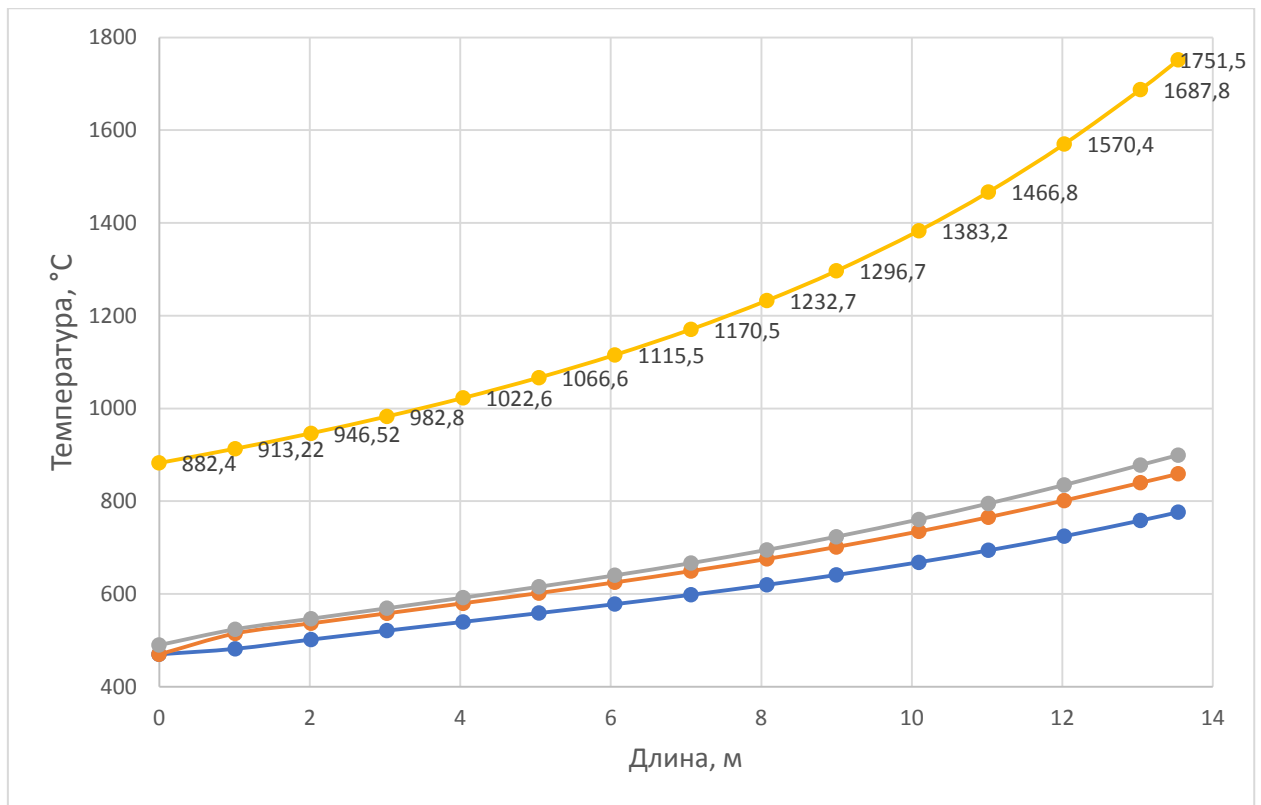
Вещества	влажн., %	сух., %	нм ³ /ч	кг/ч
CH ₄	5,0831	11,4419	27,500	19,687
H ₂ O	49,2820	0,0000	233,540	187,739
CO	3,6740	7,2441	17,411	21,762
H ₂	34,9316	68,8742	165,536	14,892
CO ₂	5,8610	11,5560	27,774	54,544
N ₂	0,4423	0,8722	2,096	2,620
Ar	0,0059	0,0117	0,028	0,050
Итого	100,000	100,000	473,89	301,29

Общая тепловая нагрузка трубы = 0,15340 Гкал/ч. Поток газа на выходе из реактора: пар/газ = 0,9717; расход сухого газа = 240,3 нм³/ч; T = 776,4 °C; P = 29,5 атм.

Таблица 20 – Распределение температуры по длине трубы

Длина, м	T кон. газ	T внутр.	T внеш.	T гр. газа
0	469,75	469,75	489,75	882,40
1,0095	481,71	514,67	523,80	913,22
2,0189	501,62	536,60	546,56	946,52
3,0284	520,84	558,21	569,14	982,80
4,0379	539,75	579,87	591,98	1022,6
5,0473	558,68	601,97	615,48	1066,6
6,0568	578,02	624,95	640,11	1115,5
7,0662	598,20	649,27	666,44	1170,5
8,0757	619,69	675,43	695,02	1232,7
9,0011	640,91	701,34	723,54	1296,7
10,095	668,36	734,76	760,63	1383,2
11,020	693,93	765,54	795,05	1466,8
12,029	724,55	801,58	835,05	1570,4
13,039	758,26	839,59	878,06	1687,8
13,544	776,38	858,98	899,53	1751,5

Коэффициенты уравнения для расчета температурного профиля греющего газа ($T = A + B*x + C*x*x + D*x*x*x$): A = 879,9; B = 33,18; C = -0,1949; D = 0,1838.



Сверху вниз 1 – дымовой газ, 2 – внешняя стенка, 3 – внутренняя стенка, 4 – конвертированный газ.

Рисунок 17 – Температура по длине радиационной зоны. Труба 125×12 мм.

3.3 Расчет гидравлического сопротивления слоя катализатора в реакционных трубах

При рассмотрении течения сплошной среды в зернистом слое в уравнении переноса импульса появляются квазиобъемные силы, обусловленные взаимодействием течения с зёрнами. Оценки показывают, что для установившегося течения в ядре неподвижного зернистого слоя в широком диапазоне чисел Рейнольдса, рассчитанных по средней скорости течения в пустом объеме аппарата, действительно уравнение 10:

$$-\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial r_j} = AV_j + BVV_j \quad (10)$$

Первый член в правой части этого уравнения называется силой Дарси, второй – выражает квазиобъемную силу столкновений текущей среды с частицами, образующими слой. При числах Рейнольдса около $10^5 - 10^6$ превалирует несколько процентов. При течении в слое катализатора в трубах трубчатой печи реализуется случай, когда сила столкновений более чем на 99,9% определяет гидравлическое сопротивление катализаторного слоя. Принимая во внимание сказанное, из (10) для одномерного течения в катализаторной трубе трубчатой печи получим:

$$-\frac{dP}{dx} = BmV \quad (11)$$

$$\partial P(\eta) = Bml \int_0^\eta V d\eta \quad (12)$$

где d – внутренний диаметр катализаторной трубы, м;

l – длина катализаторной трубы, м;

$m = \rho V$ – массовая скорость потока, кгс/м³;

V – скорость течения в зернистом слое, м/с;

$\eta = x/l$ – безразмерная осевая координата.

В этом уравнении параметр B находят данным о форме и размере зерен и плотности их упаковки в слое. В таблице 21 приведено значение параметра для используемого в настоящее время типа катализатора. Кроме этого, необходимо знать распределение линейной скорости конвертируемого газа по длине катализаторного слоя. Это распределение находят из совместного решения внешней и внутренней задачи для каталитической конверсии (риформинга) метана в трубчатой печи. Эти данные приведены в таблице 22 (для труб 121×16) и таблице 23 (для труб 125×12) и на рисунке 18 (для труб 121×16), и на рисунке 15 (для труб 125×12). На графиках приведено также уравнение, интегрируя которое по формуле (13) можно получить значение средней скорости по длине трубы. Значения других параметров уравнения (10) приведены в таблицах.

Характеристики катализатора НИАП-03-01 приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Характеристики катализатора НИАП-03-01

№	Форма гранул	Гранулы		Отверстия		В, м ⁻¹
		Диаметр, мм	Высота, мм	Количество, шт.	Диаметр, мм	
1	Цилиндр с закругленными торцами и с цилиндрическими каналами вдоль оси цилиндра	16,2	13,9	7	3,3	390,5

На основании упомянутых данных для реакционных труб составлена таблица 22, в которой приведены распределения действительной линейной скорости по длине трубы, получен график изменения скорости конвертированного газа и найдено уравнение линии тренда (рисунок 19).

Таблица 22 – Распределение скорости потока газа по длине и радиусу катализаторной трубы 121×16 (м/с)

L\R, м	0	0,00371	0,00741	0,0111	0,0148	0,0185	0,0222	0,0259	0,0296	0,0334	0,0371	0,0408	0,0445
0	1,647	1,647	1,647	1,647	1,647	1,647	1,647	1,647	1,647	1,647	1,647	1,647	1,647
1,038	1,674	1,674	1,675	1,675	1,676	1,678	1,679	1,681	1,683	1,685	1,862	1,600	2,882
2,001	1,724	1,724	1,725	1,725	1,726	1,728	1,729	1,731	1,733	1,736	1,918	1,648	2,969
3,039	1,779	1,779	1,779	1,780	1,781	1,783	1,784	1,786	1,789	1,792	1,980	1,702	3,066
4,003	1,831	1,832	1,832	1,833	1,834	1,836	1,838	1,840	1,843	1,846	2,040	1,754	3,160
5,040	1,892	1,892	1,892	1,893	1,895	1,896	1,899	1,901	1,904	1,908	2,108	1,813	3,267
6,004	1,952	1,952	1,953	1,954	1,955	1,957	1,959	1,962	1,966	1,969	2,177	1,872	3,375
7,042	2,022	2,023	2,023	2,025	2,026	2,028	2,031	2,034	2,038	2,042	2,258	1,942	3,502
8,005	2,095	2,095	2,096	2,097	2,099	2,102	2,105	2,108	2,112	2,117	2,341	2,014	3,633
9,043	2,183	2,183	2,184	2,185	2,187	2,190	2,194	2,198	2,202	2,208	2,442	2,102	3,791
10,01	2,275	2,275	2,276	2,278	2,280	2,283	2,287	2,292	2,297	2,303	2,548	2,193	3,958
11,04	2,388	2,388	2,389	2,391	2,394	2,397	2,402	2,407	2,413	2,420	2,678	2,306	4,163
12,01	2,508	2,508	2,509	2,511	2,515	2,518	2,523	2,529	2,536	2,544	2,816	2,426	4,380
13,05	2,655	2,656	2,657	2,660	2,663	2,668	2,673	2,680	2,688	2,697	2,986	2,573	4,647
13,56	2,737	2,738	2,739	2,742	2,746	2,750	2,756	2,763	2,772	2,781	3,080	2,654	4,795

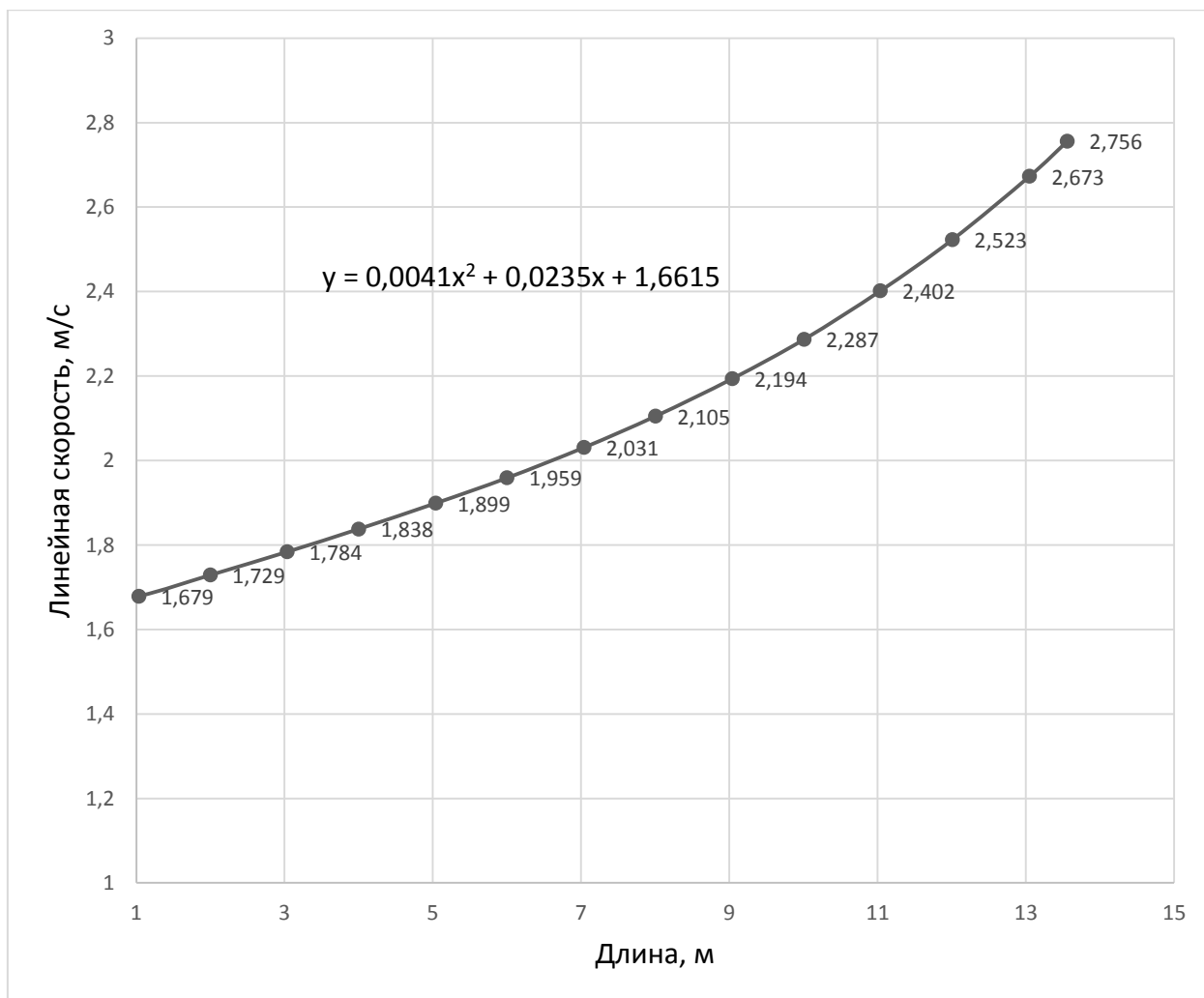


Рисунок 18 – Распределение линейной скорости по длине катализаторной трубы 121×16.

Таблица 23 – Значения параметров формул (15) – (17) для реакционных труб 121×16 мм.

$m, \text{ кг с/м}^3$	$l, \text{ м}$	$d, \text{ м}$	$V_{\text{ср}}, \text{ м/с}$	$\Delta P, \text{ кг/см}^2$
1,371	13,6	0,089	2,048	1,491

Таблица 24 – Распределение скорости потока газа по длине и радиусу катализаторной трубы 125×12 (м/с)

y\x	0	0,00421	0,00841	0,0126	0,0168	0,021	0,0252	0,0294	0,0336	0,0379	0,0421	0,0463	0,0505
0	1,279	1,279	1,279	1,279	1,279	1,279	1,279	1,279	1,279	1,279	1,279	1,279	1,279
1,009	1,296	1,296	1,296	1,297	1,298	1,299	1,301	1,303	1,305	1,307	1,398	1,289	2,251
2,019	1,336	1,336	1,337	1,338	1,339	1,340	1,342	1,344	1,346	1,349	1,443	1,330	2,324
3,028	1,378	1,378	1,379	1,380	1,381	1,382	1,384	1,386	1,389	1,392	1,489	1,373	2,399
4,038	1,422	1,422	1,423	1,424	1,425	1,427	1,429	1,431	1,434	1,437	1,538	1,418	2,479
5,047	1,469	1,469	1,470	1,471	1,472	1,474	1,476	1,479	1,482	1,485	1,590	1,467	2,564
6,057	1,52	1,52	1,521	1,522	1,523	1,525	1,528	1,531	1,534	1,538	1,647	1,519	2,657
7,066	1,576	1,576	1,577	1,578	1,580	1,582	1,585	1,588	1,592	1,597	1,710	1,578	2,761
8,076	1,639	1,639	1,640	1,641	1,643	1,646	1,649	1,653	1,657	1,662	1,781	1,644	2,877
9,001	1,704	1,704	1,705	1,707	1,709	1,712	1,715	1,719	1,724	1,730	1,854	1,712	2,997
10,01	1,784	1,785	1,786	1,787	1,790	1,793	1,797	1,801	1,807	1,814	1,944	1,796	3,146
12,03	1,983	1,984	1,985	1,987	1,990	1,994	2,000	2,006	2,013	2,021	2,168	2,005	3,514
13,04	2,106	2,106	2,108	2,11	2,114	2,118	2,124	2,131	2,139	2,148	2,305	2,132	3,739
13,54	2,173	2,174	2,175	2,178	2,182	2,186	2,192	2,200	2,208	2,218	2,381	2,202	3,862

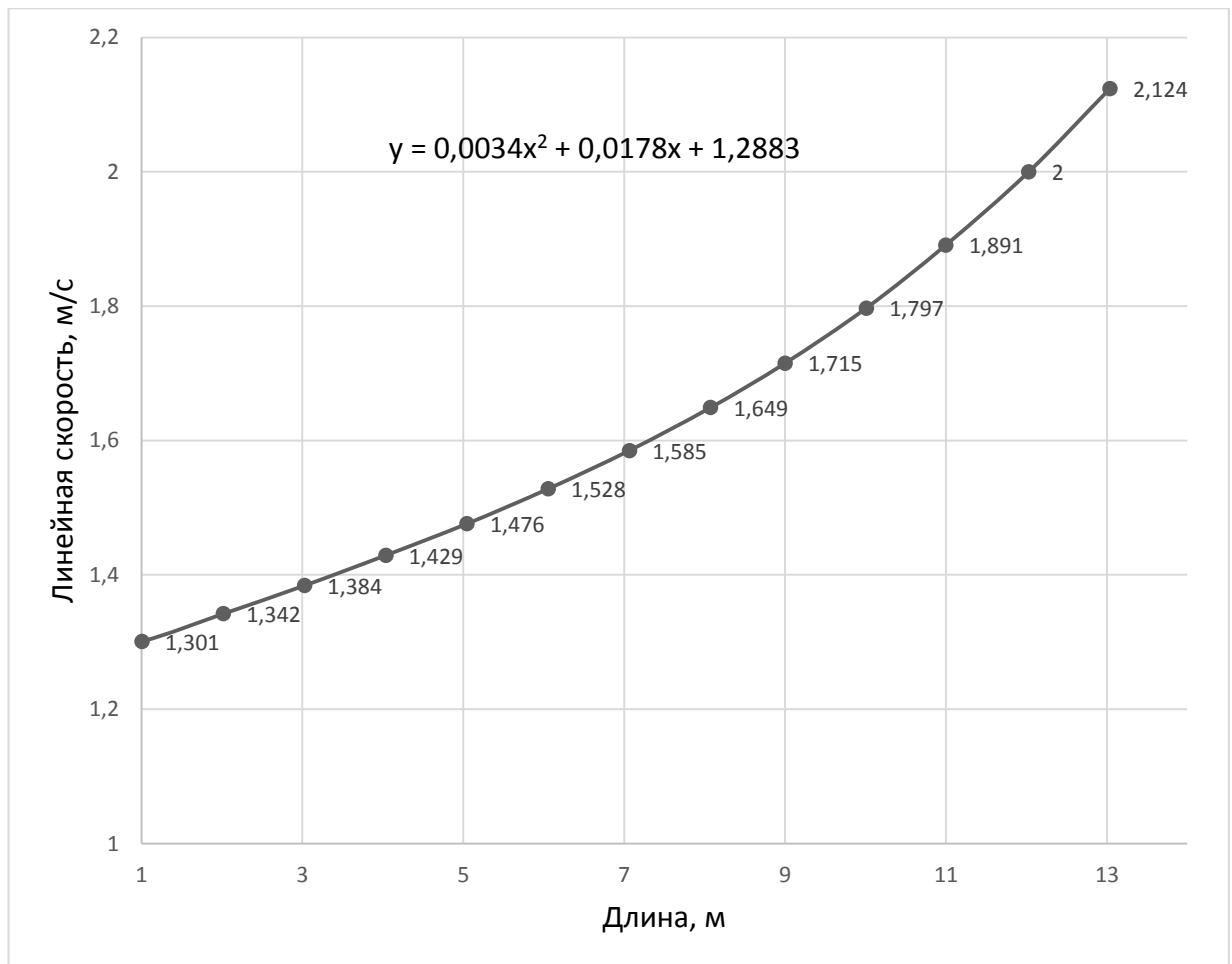


Рисунок 19 – Распределение линейной скорости по длине катализаторной трубы 125×12.

Таблица 25 – Значения параметров формул (10) – (12) для реакционных труб 125×12

m , кг с/м ³	l , м	d , м	$V_{\text{ср}}$, м/с	ΔP , кг/см ²
1,0648	13,6	0,101	1,507	0,852

3.4 Экономическая эффективность

Маркетинговый анализ технологического решения магистерской диссертации показал, что аналогичное производство реализуется в передовых странах всего мира. По данным причинам характеристика технологического решения с точки зрения маркетингового анализа представляет собой несколько пунктов:

– средняя рыночная цена аналогичной продукции составляет порядка 14000 рублей за 1 тонну аммиака;

– объёмы продаж аналогичной продукции не подлежат сравнению, поскольку в открытых источниках не указывается производительность по агрегатам, средняя производительность по ПАО «ТООЗ» составляет 450 тыс. тонн в год;

– насыщенность рынка: дефицит аналогичной продукции;

– предполагаемых потребителей продукции проектируемого производства: производства по выпуску минеральных удобрений и капролактамовых изделий, медицинская промышленность;

– за счёт каких преимуществ предполагается обеспечить привлекательность продукции проектируемого производства по сравнению с конкурирующими аналогами: использование нового сплава позволяет увеличить производительность агрегата, обеспечивая повышенный уровень надежности работы.

Описание базового (существующего) варианта и проектируемого производственного процесса представлено в таблице 26.

Таблица 26 – Краткая характеристика сравниваемых вариантов

Базовый вариант	Проектируемый вариант
годовая производительная мощность составляет 462400 тонн;	годовая производительная мощность составляет 578000 тонн;
реакционные трубы диаметром 121×16, 45X26H33C2B2	реакционные трубы диаметром 125×12, ХНЗЗБС

Для анализа экономической эффективности по сравнительному анализу себестоимости и основным показателям произведен расчет нескольких базовых значений:

Расчёт годовой производственной мощности агрегата

Таблица 27 – Расчёт годовой производственной мощности основного оборудования

№ п/п	Показатели	Количество	
		базовый	проект
1	Плановые простои оборудования, сут.	25	25
2	Эффективное время работы оборудования, сут.	340	340
3	Эффективное время работы оборудования, час.	8160	8160
4	Часовая производительность оборудования, т/час	57	71
5	Годовая производственная мощность, т/год	462400	578000

Расчёт капитальных вложений (инвестиций): капитальные затраты на приобретение (изготовление) и монтаж оборудования складываются из прямых затрат на его приобретение и сопутствующих затрат.

Таблица 28 – Прямые капитальные вложения в основное оборудование

№	Наименование оборудования	Количество	Стоимость оборудования, руб.	
			за ед.	всего
1	2	3	4	5
1	Реакционные трубы сплава ХН3ЗБС	504 шт	1304000	657216000
2	Катализатор конверсии	53 м ³	76075	4031975
	Итого:			$K_{об}=661247975$

Расчёт численности рабочих и фонда оплаты труда

Расчёт заработной платы рабочих включает основные пункты:

- для расчёта заработной платы используется средневзвешенная тарифная ставка;
- годовой фонд заработной платы определяется по формуле. Фонды заработной платы определяются для каждой группы рабочих;
- основной фонд заработной платы;
- дополнительный фонд заработной платы;
- оплата по тарифу;

- расчёт премий;
- размер доплат за работу в праздничные дни;
- размер доплат за работу в ночное время;
- размер доплат за работу сверх нормы рабочего времени;
- размер оплаты дней отпуска.

Организация управления производством.

В этом разделе произведен расчёт численности руководителей и их фонда заработной платы.

Расчёт себестоимости продукции

Произведен расчет себестоимости одной тонны товарной продукции, который включает в себя:

- расчёт расходов на сырьё и полуфабрикаты;
- расчёт расходов на энергию;
- расчёт по заработной плате;
- расчёт расходов на содержание и эксплуатацию оборудования;
- амортизация оборудования (норма амортизации оборудования принимается по данным базового предприятия; при отсутствии данных можно принять норму амортизации 15...25% от стоимости оборудования);
- текущий ремонт и содержание оборудования (затраты на запасные части, материалы и накладные расходы) – по данным калькуляции базового предприятия или 30...50% от амортизации оборудования;
- износ и восстановление инструментов и приспособлений – 5% от амортизации оборудования;
- прочие расходы – 1% от амортизации оборудования.

Расчёт цеховых расходов. По данной статье учитываются следующие затраты:

- амортизация зданий (норма амортизации зданий принимается по данным базового предприятия или 2% его стоимости);
- содержание зданий (стоимость содержания одного квадратного метра здания определяется по данным базового предприятия);
- затраты на научно-исследовательские, опытно-конструкторские работы и рационализацию;
- затраты на охрану труда – 5...10% от зарплаты всех работающих;
- прочие расходы – 0,5 – 1% от зарплаты всех работающих.

Результаты расчётов свели в таблицу 29.

Таблица 29 – Базовые данные по расчету

Показатели	Формула расчета	Значение
Плановые простои оборудования, сут.		25
Эффективное время работы оборудования, сут.	$\Phi_{эф} = (D_k - D_{рем})$	340
Эффективное время работы оборудования, час.	$\Phi_{эф} = (D_k - D_{рем}) \cdot 24$	8160
Часовая производительность оборудования, т/час.		57/71
Годовая производственная мощность, т/год.	$M = Q_{час} \cdot \Phi_{эф}$	462400/ 578000
$K_{п.об}$ – капитальные затраты на оборудование, руб	$K_{п.об.} = K_{об} + K_{соп}$	661247975
Затраты на проектирование новой техники и технологии $K_{пр}$, руб	$K_{пр} = T_{пр} \cdot Z_{кчас}$	128000
Часовая заработная плата ($Z_{кчас}$) на разработку, руб/час	$Z_{кчас} = \frac{O_k}{168}$	200
Сопутствующие капитальные затраты, руб.	$K_{соп} = K_{пр} + K_{об} \frac{K_{дост} + K_{монт} + K_{труб} + K_{кип} + K_{пн}}{100\%}$	244789751
Номинальный годовой фонд времени одного рабочего, часов	$\Phi_{НР} = (D_k - D_{пр} - D_{вых}) \cdot T_{см} - D_{пред} \cdot T_{сок}$	1987
Действительный фонд рабочего времени одного рабочего ($\Phi_{др}$), часов	$\Phi_{др} = \frac{D_k}{2} \cdot T_{дсм}$	2190
Количество часов переработки ($\Phi_{пер}$) сверх нормы рабочего времени, часов	$\Phi_{пер} = \Phi_{др} - \Phi_{НР}$	203
Действительный эффективный фонд времени одного рабочего ($\Phi_{эдр}$), часов	$\Phi_{эдр} = \Phi_{др} \cdot \left(1 - \frac{B_o}{100}\right)$	1927
Расчётное количество рабочих в смене, человек	$Ч_{СП} = K_{подм} \cdot Ч_я$	11
Общее число аппаратчиков, человек	$\Sigma Ч_{СП}$	40
$Z_{ср}$ – средневзвешенная тарифная ставка, руб	$Z_{ср} = \frac{\Sigma Z_i \cdot Ч_i}{\Sigma Ч_{СП}}$	150
$Z_{год}$ – годовой фонд заработной платы	$Z_{год} = Z_{осн} + Z_{доп}$	39860121

Продолжение таблицы 29

Показатели	Формула расчета	Значение
Общее число руководителей	$\Sigma Ч_{рук}$	5
$Z_{ср}$ – средневзвешенная тарифная ставка, руб	$Z_{ср} = \frac{\Sigma Z_i \cdot Ч_i}{\Sigma Ч_{сп}}$	206
$Z_{год}$ – годовой фонд заработной платы	$Z_{год} = Z_{осн} + Z_{доп}$	6612737
$P_{год}$ – годовой расход сырья и полуфабрикатов	Σ	240448000/ 118490000
Основная заработная плата на одну тонну продукции $Z_{осн.уд}$, руб.	$Z_{осн.уд} = \frac{Z_{осн}}{M}$	82/66
Дополнительная заработная плата на одну тонну продукции $Z_{доп.уд}$, руб.	$Z_{доп.уд} = \frac{Z_{доп}}{M}$	18/14
Затраты на содержание и эксплуатацию оборудования на одну тонну продукции, руб.	$P_{об.уд} = \frac{P_{об}}{M}$	2228/1913
Цеховые расходы на одну тонну продукции, руб.	$P_{ц.уд} = \frac{P_{ц}}{M}$	2568

Таблица 30 – Сравнительный анализ себестоимости

Наименование статей	Базовый вариант	Проектный вариант	Отклонение
2	3	4	5
Сырьё и материалы, руб.	520	520	0
Топливо и энергия, руб.	650	650	0
Основная заработная плата, руб.	82	66	16
Дополнительная заработная плата, руб.	18	14	4
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования, руб.	2228	1913	315
Цеховые расходы, руб.	2568	2568	0
Цеховая себестоимость, руб.: $C_{ц} = P_{с.уд} + P_{т.уд} + Z_{осн.уд} + Z_{доп.уд} + P_{об.уд} + P_{ц.уд}$;	6066	5731	335
Общезаводские расходы, руб.: $P_{зав} = Z_{осн.уд} \cdot K_{зав}$; ($K_{зав}=2,5$).	205	165	40
Производственная себестоимость, руб.: $C_{пр} = C_{ц} + P_{зав}$;	6271	5896	375
Внепроизводственные расходы, руб.: $P_{внепр} = C_{пр} \cdot K_{внепр}$; ($K_{внепр}=0,05$).	314	295	19
Полная себестоимость, руб.: $C_n = C_{пр} + P_{внепр}$;	6585	6191	394

Определили ожидаемую прибыль $Pr_{ожс}$ (условно-годовую экономию) от снижения себестоимости продукции по формуле (14).

$$Pr_{ож} = (C_{н.баз} - C_{н.пр}) \cdot M_{пр}; \quad (14)$$

где $C_{баз}$ – себестоимость одной тонны продукции по базовому варианту;
 $C_{баз}$ – себестоимость одной тонны продукции по предлагаемому решению.

$$Pr_{ож} = (6585 - 6191) \cdot 578000 = 227587500 \text{ руб}$$

Определили налог на прибыль по формуле 15:

$$H_{пр} = \frac{Pr_{ож} \cdot K_{нал}}{100} \quad (15)$$

где $K_{нал}$ – ставка налога на прибыль (20%).

$$H_{пр} = 45517500 \text{ руб}$$

Определили чистую ожидаемую прибыль по формуле 16:

$$Pr_{чист} = Pr_{ож} - H_{пр}; \quad (16)$$

$$Pr_{чист} = 227587500 - 45517500 = 182070000 \text{ руб}$$

После определения чистой прибыли определили расчётный срок окупаемости капитальных вложений (инвестиций), необходимых для осуществления проектируемого варианта по формуле 17:

$$T_{ок} = \frac{K_{общ}}{Pr_{чист}} \quad (17)$$

где $T_{ок}$ – срок окупаемости капитальных вложений.

$$T_{ок} = 906037726 / 182070000 = 5 \text{ лет}$$

Общая текущая стоимость доходов (чистой дисконтированной прибыли) в течение принятого горизонта расчета определяется по формуле 18:

$$D_{\text{общ}} = \sum_{t=1}^{T_r} \text{Пр}_{\text{чист}} \cdot \frac{1}{(1+E)^t} \quad (18)$$

где T_r – принятый горизонт расчета, лет;

E – процентная ставка на капитал (например, при 10% – $E=0,1$; при 20% – $E=0,2$ и т.д.).

t – первый, второй, третий и т.д. год получения прибыли в пределах принятого горизонта расчета.

$$D_{\text{общ}} = \sum_{t=1}^5 182070000 \cdot \frac{1}{(1+0,1)^t} = 1010505052$$

Интегральный экономический эффект (чистый дисконтированный доход) определяется по формуле (19):

$$\mathcal{E}_{\text{инт}} = \text{ЧДД} = D_{\text{общ}} - K_{\text{общ}} \quad (19)$$

$$\mathcal{E}_{\text{инт}} = \text{ЧДД} = 1010505052 - 906037726 = 104467326$$

Если общая стоимость доходов ($D_{\text{общ.диск}}$) больше текущей стоимости затрат ($K_{\text{общ.}}$), то есть $\mathcal{E}_{\text{инт}} (\text{ЧДД}) > 0$, то решение эффективно. Вложенные инвестиции начнут окупаться, как только общий дисконтированный доход, сравняется с размером общих капитальных вложений, т.е. когда $\mathcal{E}_{\text{инт}} (\text{ЧДД}) = K_{\text{общ.}}$. При эффективном решении определяется индекс доходности по формуле 20:

$$\text{ИД} = \frac{D_{\text{общ}}}{K_{\text{общ}}} \quad (20)$$

$$\text{ИД} = \frac{1010505052}{906037726} = 1,12 \text{ руб/руб}$$

Индекс доходности показывает прибыль на каждый вложенный рубль.

Результаты расчётов экономической эффективности оформлены в таблице 31.

Таблица 31 – Показатели экономической эффективности технологического решения

Наименование показателя	Расчёт по формуле	Сумма, руб
1	2	3
Ожидаемая прибыль, руб.	$Пр_{ож} = (C_{н.баз} - C_{н.пр}) \cdot M_{пр}$	227587500
Налог на прибыль, руб.	$H_{пр} = \frac{Пр_{ож} \cdot K_{нал}}{100};$	45517500
Чистая прибыль, руб.	$Пр_{чист} = Пр_{ож} - H_{пр}$	182070000
Расчётный срок окупаемости капитальных вложений, лет	$T_{ок} = \frac{K_{общ}}{Пр_{чист}};$	5
Общая текущая стоимость доходов, руб.	$Д_{общ} = \sum_{t=1}^{T_r} Пр_{чист} \cdot \frac{1}{(1 + E)^t}$	1010505052
Чистый дисконтированный доход, руб.	$Э_{инт} = ЧДД = Д_{общ} - K_{общ}$	104467326
Индекс доходности	$ИД = \frac{Д_{общ}}{K_{общ}}$	1,12

В заключение составлена таблица технико-экономических показателей технологического решения и сделаны выводы об экономической целесообразности его внедрения.

Для полноценного представления о выгоде внедрения технологии на производстве проведен анализ экономической эффективности, в ходе которого произведен расчет себестоимости продукции, сравнительной прибыли от модернизации производства и срока окупаемости капитальных затрат (таблица 32).

Представленное технологическое решение является экономически выгодным и окупается в течение 5 лет.

Таблица 32 – Техничко-экономические показатели технологического решения

Показатели	Значение показателя
Производственная мощность, тонн/год	578000
Себестоимость продукции, руб.	6191
Условно-годовая экономия, руб.	227587500
Капитальные вложения, руб.	906037726
Чистая прибыль, руб.	182070000
Интегральный экономический эффект, руб.	104467326
Срок окупаемости, лет	5
Индекс доходности, руб./руб.	1,12

Выводы по разделу: на основании проведенных расчетов материально-теплого баланса, выполнены расчеты распределения параметров конвертированного газа и распределения линейной скорости по длине реакционных труб диаметров 121×16 мм и 125×12 мм, заполненных катализатором НИАП-03-01, при часовых производительностях по аммиаку 50 тонн. В результате выполненных расчетов и обследований получим:

- наибольшее гидравлическое сопротивление (ΔP) отмечается для реакционных труб 121×16 мм, работающих в базовом (по результатам обследования) режиме при производительности по аммиаку 50 тонн в час.
- при тех же условиях нагрузки трубы 125×12 мм имеют гидравлическое сопротивление, составляющее 57% от сопротивления труб 121×16 мм, что допускает их использование в широком диапазоне нагрузок агрегата вплоть до производительности 1700 – 1800 тонн аммиака в сутки.
- трубы 125×12 мм при использовании катализатора, загруженного в настоящее время, позволяют увеличить производительность агрегата на 10% без дополнительных мероприятий, за счет более эффективной теплопередачи и увеличенного внутреннего диаметра.

Заключение

На данный момент одним из перспективных подходов к увеличению производительности и надежности реакционных труб является применение инновационных исследований в сфере нефтехимии и нефтепереработки, основным уклоном которых является разработка новых сплавов, обладающих большим запасом прочности.

Проведен анализ информации по производству синтез-газа и его дальнейшей конверсии. Рассмотрены способы получения синтез-газа, которые включают в себя три основных метода: частичное окисление и газификация углеводородов или твердого сырья, частичное окисление углеводородного сырья, газификацию угля и лигнита.

Далее рассмотрена конверсия монооксида углерода, в том числе: стадии конверсии, селективное окисление и дальнейшее удаление оксидов углерода. Приведена информация по окончательной очистке: медным щелоком, криогенной очисткой, поглощением при перепаде давления, метанированием, метанолированием.

Рассмотрена термодинамика процесса конверсии и методы снижения энергозатрат в производстве технологических газов. Кроме того, рассмотрено устройство печи риформинга с точки зрения, как основного строения, так и по реакционным трубам в частности. В разделе представлены основные технологические решения по перевооружению агрегата аммиака по узлу редуцирования и подогрева природного газа и по системе утилизации тепла дымовых газов печи риформинга.

Рассмотрели современные методы увеличения эффективности, производительности и надежности основных узлов трубчатых печей риформинга, по которым сделали вывод о том, что в качестве обогреваемых реакционных труб можно использовать трубы, изготовленные из сплава ХНЗЗБС. Это позволит увеличить внешний диаметр реакционной трубы при одновременном уменьшении толщины стенки, что улучшит процесс

теплопередачи. С другой стороны, это делает возможным ведение процесса в более мягком температурном режиме, способствуя тем самым лучшему использованию углеводородного сырья и продлению прогнозируемого срока эксплуатации реакционных труб с 12,5 до 15 лет.

На основе материально-теплового баланса произведены кинетический и гидравлический расчет реакционных труб, выполненных из современного сплава, доказывающий их установку технически целесообразным решением.

Из полученных данных по кинетическому расчету следует, что в режиме работы агрегата на момент обследования (производительность по аммиаку – 50 тонн в час) при использовании труб 125x12 вместо 121x16 достигается:

- снижение содержание метана в сухом газе на выходе из реакционных труб на 2,135% (11,4419% против 13,5768%), что дает возможность существенно увеличить нагрузку на трубчатую печь;
- снижение линейной скорости газа в слое катализатора на $\sim 0,5$ м/с, что не значительно влияет на производительность печи, однако позволяет более качественно проводить реакцию;
- увеличение тепловой нагрузки на трубы на 7,4%, что свидетельствует о увеличении теплопередачи новых труб;
- максимальная и средняя по длине температура стенки для обеих труб остается в пределах нормы;
- распределения температуры конвертированного газа по сечению для обеих труб отличаются несущественно.

По приведенным гидравлическим расчетам распределения параметров конвертированного газа и распределения линейной скорости по длине реакционных труб диаметров 121×16 мм и 125×12 мм, заполненных катализатором НИАП-03-01, при часовых производительностях по аммиаку 50 тонн.

В результате выполненных расчетов и обследований получим:

- наибольшее гидравлическое сопротивление (ΔP) отмечается для реакционных труб 121×16 мм, работающих в базовом (по результатам обследования) режиме при производительности по аммиаку 50 тонн в час;
- при тех же условиях нагрузки трубы 125×12 мм имеют гидравлическое сопротивление, составляющее 57% от сопротивления труб 121×16 мм, что допускает их использование в широком диапазоне нагрузок агрегата вплоть до производительности 1700 – 1800 тонн аммиака в сутки;
- трубы 125×12 мм при использовании катализатора, загруженного в настоящее время, позволяют увеличить производительность агрегата на 10% без дополнительных мероприятий, за счет более эффективной теплопередачи и увеличенного внутреннего диаметра.

Рассчитана технико-экономическая эффективность предлагаемой оптимизации трубчатой печи риформинга для производства синтез-газа, в ходе которого произведен расчет себестоимости продукции, составляющая порядка 6000 рублей, сравнительной прибыли от модернизации производства и срока окупаемости капитальных затрат.

По полученным данным видно, что оптимизация, в теории, является выгодной, и по предварительным расчетам полные капитальные затраты окупаются в течение 5 лет.

Список используемой литературы

1. Aasberg-Petersen K. Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications // Fuel Processing Technology. 2003. № 1-3 SPEC. (83). С. 253–261.
2. Aasberg-Petersen K. Synthesis gas production for FT synthesis // Studies in Surface Science and Catalysis. 2004. (152). С. 258–405.
3. Adeniyi A. G., Ighalo J. O. A review of steam reforming of glycerol // Chemical Papers. 2019. № 11 (73). С. 2619–2635.
4. Adhikari S., Fernando S. D., Haryanto A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts // Renewable Energy. 2008. № 5 (33). С. 1097–1100.
5. Adhikari S., Fernando S., Haryanto A. A comparative thermodynamic and experimental analysis on hydrogen production by steam reforming of glycerin // Energy and Fuels. 2007. № 4 (21). С. 2306–2310.
6. Besenbacher F. Design of a surface alloy catalyst for steam reforming // Science. 1998. № 5358 (279). С. 1913–1915.
7. Cai W. Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO_2 catalysts: A comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming // Journal of Catalysis. 2008. № 1 (257). С. 96–107.
8. Cao Y. Synthesis gas production with an adjustable H_2/CO ratio through the coal gasification process: Effects of coal ranks and methane addition // Energy and Fuels. 2008. № 3 (22). С. 1720–1730.
9. Cavallaro S., Freni S. Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell. A preliminary kinetic investigation // International Journal of Hydrogen Energy. 1996. № 6 (21). С. 465–469.
10. Chaiwatanodom P., Vivanpatarakij S., Assabumrungrat S. Thermodynamic analysis of biomass gasification with CO_2 recycle for synthesis gas production // Applied Energy. 2014. (114). С. 10–17.
11. Chen J., Sun J., Wang Y. Catalysts for Steam Reforming of Bio-oil: A

Review // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2017. № 16 (56). C. 4627–4637.

12. Chen S., Pei C., Gong J. Insights into interface engineering in steam reforming reactions for hydrogen production // Energy and Environmental Science. 2019. № 12 (12). C. 3473–3495.

13. Cheng C. K., Foo S. Y., Adesina A. A. H₂-rich synthesis gas production over *Co/Al₂O₃* catalyst via glycerol steam reforming // Catalysis Communications. 2010. № 4 (12). C. 292–298.

14. Chin Y. H. Steam reforming of methanol over highly active *Pd/ZnO* catalyst // Catalysis Today. 2002. № 1–2 (77). C. 79–88.

15. Choudhary V. R., Mondal K. C. *CO₂* reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over *NdCoO₃* perovskite-type mixed metal-oxide catalyst // Applied Energy. 2006. № 9 (83). C. 1024–1032.

16. Dufour A. Synthesis gas production by biomass pyrolysis: Effect of reactor temperature on product distribution // International Journal of Hydrogen Energy. 2009. № 4 (34). C. 1726–1734.

17. Duprez D. Selective steam reforming of aromatic compounds on metal catalysts // Applied Catalysis A, General. 1992. № 2 (82). C. 111–157.

18. Galadima A., Muraza O. From synthesis gas production to methanol synthesis and potential upgrade to gasoline range hydrocarbons: A review // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2015. (25). C. 303–316.

19. Galvita V. V. Synthesis gas production by steam reforming of ethanol // Applied Catalysis A: General. 2001. № 1–2 (220). C. 123–127.

20. Ganesan T. Swarm intelligence and gravitational search algorithm for multi-objective optimization of synthesis gas production // Applied Energy. 2013. (103). C. 368–374.

21. Groote A. M. De, Froment G. F., Kobylinski T. Synthesis Gas Production from Natural Gas in a Fixed Bed Reactor with Reversed Flow // Canadian Journal of Chemical Engineering. 1996. № 5 (74). C. 735–742.

22. Haryanto A. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review // *Energy and Fuels*. 2005. № 5 (19). C. 2098–2106.
23. Heinemann H. Catalysis reviews: Sciences and engineering // *Catalysis Reviews*. 1987. № 4 (29). C. a-b.
24. Hinderink A. P. . Exergy analysis with a flowsheeting simulator - II. Application; synthesis gas production from natural gas // *Chemical Engineering Science*. 1996. № 20 (51). C. 4701–4715.
25. Hoang T. M. C. Humin based by-products from biomass processing as a potential carbonaceous source for synthesis gas production // *Green Chemistry*. 2015. № 2 (17). C. 959–972.
26. Iwasa N. Highly selective supported Pd catalysts for steam reforming of methanol // *Catalysis Letters*. 1993. № 2–3 (19). C. 211–216.
27. Kamm B. Production of platform chemicals and synthesis gas from biomass // *Angewandte Chemie - International Edition*. 2007. № 27 (46). C. 5056–5058.
28. Karim A., Conant T., Datye A. The role of *PdZn* alloy formation and particle size on the selectivity for steam reforming of methanol // *Journal of Catalysis*. 2006. № 2 (243). C. 420–427.
29. Koh A. C. W. . Hydrogen or synthesis gas production via the partial oxidation of methane over supported nickel-cobalt catalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007. № 6 (32). C. 725–730.
30. Laosiripojana N., Assabumrungrat S. Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming *SOFC* // *Journal of Power Sources*. 2007. № 2 (163). C. 943–951.
31. Laosiripojana N., Sutthisripok W., Assabumrungrat S. Synthesis gas production from dry reforming of methane over CeO₂ doped Ni/Al₂O₃: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation // *Chemical Engineering Journal*. 2005. № 1–3 (112). C. 13–22.

32. Lee J. K., Ko J. B., Kim D. H. Methanol steam reforming over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: Kinetics and effectiveness factor // *Applied Catalysis A: General*. 2004. № 1 (278). C. 25–35.
33. Li Y. Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008. № 10 (33). C. 2507–2514.
34. Lima S. M. de . Evaluation of the performance of Ni/La₂O₃ catalyst prepared from LaNiO₃ perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol // *Applied Catalysis A: General*. 2010. № 1–2 (377). C. 181–190.
35. Llorca J. . In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol // *Applied Catalysis A: General*. 2003. № 2 (243). C. 261–269.
36. Maier L. Steam reforming of methane over nickel: Development of a multi-step surface reaction mechanism // *Topics in Catalysis*. 2011. № 13–15 (54). C. 845–858.
37. Markevich M. . Hydrogen from biomass: Steam reforming of model compounds of fast-pyrolysis oil // *Energy and Fuels*. 1999. № 6 (13). C. 1160–1166.
38. Martynov, P.N. Technologies of non-nuclear application of heavy liquid metal coolants for production of synthesis gas / 2014. 365 c.
39. Materials of the conference " Voprosy Materialovedeniya " 2017. № 90 (2).
40. Mogensen D. Internal steam reforming in solid oxide fuel cells: Status and opportunities of kinetic studies and their impact on modelling // *Journal of Power Sources*. 2011. № 1 (196). C. 25–38.
41. Oertel M. Steam reforming of natural gas with intergrated hydrogen separation for hydrogen production // *Chemical Engineering & Technology*. 1987. № 1 (10). C. 248–255.
42. Palo D. R., Dagle R. A., Holladay J. D. Methanol steam reforming for

hydrogen production // Chemical Reviews. 2007. № 10 (107). C. 3992–4021.

43. Raju A. S. K., Park C. S., Norbeck J. M. Synthesis gas production using steam hydrogasification and steam reforming // Fuel Processing Technology. 2009. № 2 (90). C. 330–336.

44. Rauch R., Hrbek J., Hofbauer H. Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas // Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment. 2014. № 4 (3). C. 343–362.

45. Reyes S. C., Sinfelt J. H., Feeley J. S. Evolution of processes for synthesis gas production: Recent developments in an old technology // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2003. № 8 (42). C. 1588–1597.

46. Ritchie J. T., Richardson J. T., Luss D. Ceramic membrane reactor for synthesis gas production // AIChE Journal. 2001. № 9 (47). C. 2092–2101.

47. Rostrup-Nielsen J. R. Production of synthesis gas // Catalysis Today. 1993. № 4 (18). C. 305–324.

48. Rydén M., Lyngfelt A. Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion // International Journal of Hydrogen Energy. 2006. № 10 (31). C. 1271–1283.

49. Sá S. Catalysts for methanol steam reforming-A review // Applied Catalysis B: Environmental. 2010. № 1–2 (99). C. 43–57.

50. Santacesaria E., Carrá S. Kinetics of catalytic steam reforming of methanol in a cstr reactor // Applied Catalysis. 1983. № 3 (5). C. 345–358.

51. Sehested J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts // Catalysis Today. 2006. № 1–2 (111). C. 103–110.

52. Song H. K. Synthesis gas production via dielectric barrier discharge over Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst // Catalysis Today. 2004. № 1–2 (89). C. 27–33.

53. Song X., Guo Z. Technologies for direct production of flexible H_2/CO synthesis gas // Energy Conversion and Management. 2006. № 5 (47). C. 560–569.

54. Sreethawong T., Thakonpatthanakun P., Chavadej S. Partial oxidation of methane with air for synthesis gas production in a multistage gliding arc discharge system // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. № 8 (32). C. 1067–

1079.

55. Therdthianwong S. . Synthesis gas production from dry reforming of methane over Ni/Al_2O_3 stabilized by ZrO_2 // International Journal of Hydrogen Energy. 2008. № 3 (33). С. 991–999.

56. Trimm D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming // Catalysis Today. 1999. № 1–3 (49). С. 3–10.

57. Tsang S. C., Claridge J. B., Green M. L. Processes for the conversion of methane to synthesis gas // Catalysis Today. 1995. (23). С. 3–15.

58. Udani P. P. C. Steam reforming and oxidative steam reforming of methanol over $CuO-CeO_2$ catalysts // International Journal of Hydrogen Energy. 2009. № 18 (34). С. 7648–7655.

59. Wang X. Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production // Fuel. 2009. № 11 (88). С. 2148–2153.

60. Xiao X. Synthesis gas production from catalytic gasification of waste biomass using nickel-loaded brown coal char // Fuel. 2013. (103). С. 135–140.

61. Yang P. A Facile Steam Reforming Strategy to Delaminate Layered Carbon Nitride Semiconductors for Photoredox Catalysis // Angewandte Chemie. 2017. № 14 (129). С. 4050–4054.

62. York A. P. E. Methane oxyforming for synthesis gas production // Catalysis Reviews - Science and Engineering. 2007. № 4 (49). С. 511–560.

63. Афанасьев С. В. . RU2535826C2 // 2006. № 19. С. 1–10.

64. Афанасьев С. В. Реакционные трубы для нефтехимии и нефтепереработки // Нефтехимия. 2018. (8). С. 1–3.

65. Афанасьев С. В., Рощенко О. С., Сергеев С. П. Технология получения синтез-газа паровой конверсией углеводородов // Химическая техника. 2016. (6). С. 30–32.

66. Афанасьев С. В., С.П. С. Новые инновационные разработки в области реакционных труб для печей риформинга // Химическая техника. 2015. (7). С. 73–74.

67. Махлай В. Н., Афанасьев С. В. RU2404115C1 // 2010. Т. 40. № 2. С.

1–6.

68. Мельников Е. Я. . Справочник азотчика / Е. Я. Мельников, Н. М. Жаворонков, И. М. Кисиль, В. М. Олевский, В. В. Харламов, 2 издание-е изд., Москва: «Химия», 1986. 104 с.

69. Пресняков Н. И., Соколов А. М., Бычкова Г. И. RU2235889C1 // 2003. № 19. С. 1–6.