

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 кафедры)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,  
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль)/специализация)

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему Оптимизация технологии первичного риформинга природного газа  
производства аммиака ПАО «КуйбышевАзот»

Студент

А. И. Карташов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

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

Тольятти 2021

## АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнил: А.И. Карташов

Тема работы: Оптимизация технологии первичного риформинга природного газа производства аммиака ПАО «КуйбышевАзот».

Научный руководитель: Ю.В. Чариков.

Цель бакалаврской работы – увеличение производительности и энергоэффективности реактора позиции 107 отделения риформинга агрегата аммиака АМ-70.

Задачи бакалаврской работы:

- Снижение перепада давлений на реакционных трубах.
- Увеличение времени пробега катализатора.
- Разработка конструкций реакционных труб большей производительности.
- Выбор наиболее оптимального, по технологическим характеристикам, катализатора первичного риформинга.

В данной работе для оптимизации технологии первичного риформинга природного газа производства ПАО«КуйбышевАзот» предлагается увеличение внутреннего диаметра реакционных труб печи риформинга до 92мм и замена катализатора первичного риформинга. Основным принципом, при реконструкции, является внесение минимальных изменений в существующие оборудование отделения риформинга, с достижением значительного роста производительности.

Краткие выводы по бакалаврской работе:

В работе была проанализирована технология первичного риформинга, предложена реконструкция с минимальным изменением в существующие оборудование отделения риформинга, с достижением значительного роста производительности. Бакалаврская работа состоит из введения, трех частей, заключения, списка используемой литературы и используемых источников.

Во введении обосновывается актуальность проводимого исследования, описывается цель, задачи, объект и предмет исследования. В первой части рассмотрено современное промышленное производство аммиака ПАО «КуйбышевАзот» цех № 11.

Проведен обзор катализаторов применяемых для проведения реакции риформинга природного газа и предложена схема загрузки. Во второй части разработано технологическое решение по увеличению диаметра реакционных труб трубчатой печи. Работа состоит из введения, заключения, списка используемой литературы и используемых источников из 61 источника.

Общий объем бакалаврской работы с приложением выполнен на 90 страницах машинописного текста, которая включает 39 таблиц и 11 рисунков.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
1 Аналитическая часть.....	8
1.1 Современное промышленное производство аммиака.....	8
1.2 Основные реакции и условия их протекания.....	10
1.3 Технические характеристики на основное оборудование.....	15
1.4 Основные физико-химические свойства и константы аммиака.....	21
1.5 Область применения.....	22
2 Технологическая часть.....	23
2.1 Компрессия природного газа.....	23
2.2 Риформинг.....	24
2.2.1 Сероочистка природного газа.....	25
2.2.2 Паровая каталитическая конверсия метана в трубчатой печи (первичный риформинг).....	26
2.2.3 Обзор катализаторов применяемых для проведения реакции риформинга природного газа.....	29
2.2.4 Технические предложения CLARIANT. Катализаторы первичного риформинга.....	33
2.2.5 Рекомендуемые катализаторы.....	34
2.2.6 Паровоздушная конверсия метана.....	37
2.2.7 Конверсия окиси углерода.....	39
2.3 Очистка конвертированного газа.....	41
2.4 Синтез аммиака.....	42
3 Расчетная часть.....	44
3.1 Технологический расчет единичной трубы реактора первичного риформинга.....	44
3.2 Сравнительный анализ каталитических систем парового риформинга.....	55

3.2.1 Характеристика среды на входе в реакционные трубы.....	57
3.2.2 Характеристика среды на выходе из реакционных труб.....	57
3.2.3 Характеристика промышленной площадки ПАО«КуйбышевАзот».....	59
3.2.4 Реакционные трубы и комплектующие.....	59
3.2.5 Прогноз работы катализатора.....	60
3.3 Расчет материального баланса печи риформинга.....	64
3.4 Расчет энергетического баланса.....	69
3.5 Расчет потерь напора печи.....	72
Заключение.....	79
Список используемой литературы и используемых источников.....	80
Приложение А Основные схемы производства АМ – 70 и предложения по реконструкции печи.....	84

## Введение

Производство аммиака – технологически сложный процесс, который требует значительных затрат энергии. Тем не менее, это одно из лидирующих промышленных направлений во всем мире, включая Россию. Все благодаря востребованности аммиака в научно – технической сфере, фармацевтике, агрокультуре. Процесс производства аммиака характеризуется большой энергоемкостью, что является его недостатком. Именно поэтому постоянно ведутся научные разработки, которые призваны решить проблемы экономии энергии.

Современное производство аммиака основано на энергосберегающих технологиях и реализовано в крупнотоннажных безотходных предприятиях. Основные экологические проблемы производства аммиака – это газообразные выбросы аммиака, оксидов углерода, дымовых газов. Проблема снижения выбросов решается комплексно: увеличивается доля крупнотоннажных производств, совершенствуется и оптимизируется технологический процесс, внедряется высокоинтенсивное оборудование, предлагаются более эффективные катализаторы, применяются новые способы очистки газов, разрабатываются совмещенные процессы и производства, оцениваются новые сырьевые источники.

Производство аммиака считается наиболее передовым с точки зрения химической технологии. Метод производства основан на получении технологического газа для синтеза аммиака путем паровой конверсии природного газа в трубчатой печи с последующей паро – воздушной конверсией остаточного метана в шахтном конверторе, конверсией окиси углерода, очисткой конвертированного газа от двуокиси углерода раствором активированного метилдиэтанолamina (аМДЭА), гидрированием (метанированием) остаточного содержания окиси и двуокиси углерода, компремированием синтез газа. Важной стадией процесса получения

аммиака является риформинг природного газа [2]. Для его осуществления используются два процесса: паровой риформинг и парокислородный риформинг. Для реализации первого используется трубчатая печь позиции 107. Она состоит из радиационной и конвекционной зоны. В радиационной секции размещены 504 реакционные трубы, заполненные катализатором. Вместимость никелевого катализатора 30 м<sup>3</sup>, трубы расположены вертикально в 12 рядов. Каждый ряд состоит из трех секций:

1. Средняя секция из 12 труб с подъемным стояком.
2. Левая секция из 15 труб.
3. Правая секция из 15 труб.
4. Реакционные трубы:  $D=106/82$  мм,  $L=10,921$  м;  $n=504$  шт.

5. Подъемные трубы:  $D=132/91,2$  мм,  $L=9,45$  м;  $n=12$  шт. После трубчатой печи конвертированная парогазовая смесь по передаточному коллектору поступает в конвертор метана второй ступени позиции 110, где реализован процесс парокислородного риформинга.

Целью данной работы является увеличение производительности и энергоэффективности реактора позиции 107 отделения риформинга агрегата аммиака АМ-70.

Заявленная цель достигается путем решения следующих задач:

1. Снижение перепада давления на реакционных трубах.
2. Увеличение времени пробега катализатора.
3. Разработка конструкции реакционных труб большей производительности.
4. Выбор наиболее оптимального, по технологическим характеристикам, катализатора первичного риформинга.

В данной работе для оптимизации технологии первичного риформинга природного газа ПАО «КуйбышевАзот» предлагается увеличение внутреннего диаметра труб печи риформинга до 92 мм и замена катализатора первичного риформинга. Основным принципом для реконструкции, является внесение минимальных изменений в существующие оборудование отделения риформинга, с достижением значительного роста производительности.

## 1 Аналитическая часть

### 1.1 Современное промышленное производство

Метод производства аммиака основан на получении технологического газа для синтеза аммиака путем паровой конверсии природного газа в трубчатой печи с последующей паро-воздушной конверсией остаточного метана в шахтном конверторе, конверсией окиси углерода, очисткой конвертированного газа от двуокиси углерода раствором активированного метилдиэтанолamina (аМДЭА), гидрированием (метанированием) остаточного содержания окиси и двуокиси углерода, компремированием синтез газа. Синтез аммиака протекает на промотированном железном катализаторе при среднем давлении (18,0-22,0) МПа [3].

Исходным сырьем для производства аммиака является природный газ.

Давление избыточное 8-12 кгс/см<sup>2</sup> (0,785-1,177 МПа).

Температура –20 +30 С.

Теплотворная способность 7800-8830 ккал/м<sup>3</sup> (32,6-36,9 кДж/м<sup>3</sup>).

Состав природного газа указан в таблице 1.

Таблица 1 - Объемная доля

Компонент	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	RHS
Доля, %	85,9 - 98,76	0,15 - 5,0	0,06 - 1,5	0,02 - 0,7	н/б 0,05	0,01 - 3,5	н/б 7,0	0,0 - 0,56	до 20 мг/нм <sup>3</sup>	до 36 мг/нм <sup>3</sup>

Содержание H<sub>2</sub>S и RHS указано в пересчете на серу.

Готовым товарным продуктом стадии синтеза аммиака является аммиак безводный сжиженный соответствующий ГОСТ 6221-90 с изменением №1.

В зависимости от назначения сжиженный безводный аммиак выпускают трех марок:



А - для производства азотной кислоты, для азотирования, в качестве хладагента, для создания защитных атмосфер;

Ак - для поставок на экспорт и для транспортирования по магистральному аммиакопроводу для переработки на удобрения и для использования в сельском хозяйстве в качестве азотного удобрения;

Б - для переработки на удобрения и для использования в сельском хозяйстве в качестве азотного удобрения.

По физико-химическим показателям сжиженный безводный аммиак должен соответствовать нормам, указанным в таблице 2 [4].

Таблица 2 - Физико-химические показатели готового продукта

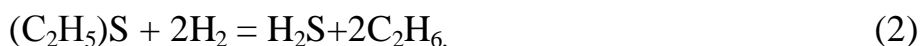
Наименование показателя	Норма для марки			Метод анализа
	А ОКП 21 1461 0100	Ак ОКП 21 1461 0200	Б ОКП 21 8192 0100	
1 массовая доля аммиака, %, не менее	99,9	99,6	99,6	По ГОСТ 6221-90 с изм. №1
2 массовая доля азота, %, не менее	-	82	82	По ГОСТ 6221-90 с изм. №1
3 массовая доля воды (остаток после испарения), %	-	0,2-0,4	0,2-0,4	По ГОСТ 28326.1
4 массовая доля воды (метод Фишера), %, не более	0,1	-	-	По ГОСТ 28326.2
5 массовая концентрация масла, мг/дм <sup>3</sup> , не более	2	2	8	По ГОСТ 28326.3, ГОСТ 28326.4
6 массовая концентрация железа, мг/дм <sup>3</sup> , не более	1	1	2	По ГОСТ 28326.5
7 массовая доля общего хлора, млн <sup>-1</sup> (мг/кг), не более	-	0,5	-	По ГОСТ 28326.6
8 массовая доля оксида углерода (IV), млн <sup>-1</sup> (мг/кг), не более	-	40	-	По ГОСТ 28326.7

Аммиак при нормальных условиях (температуре 20 °С и атмосферном давлении 760 мм рт.ст.) находится в газообразном состоянии. Смесь аммиака

с воздухом взрывоопасна. Аммиачно-воздушная смесь по взрывоопасности относится к категории ПА и группе Т1. Газообразный аммиак относится к горючим газам. Температура самовоспламенения 630 °С. Минимальная энергия зажигания 680 МДж. Концентрационные пределы распространения пламени - 15,0-33,6 объемные доли, %; 107-240 г/м<sup>3</sup>. Наиболее легковоспламеняемая концентрация 24,5 % ( $\approx$  80 г/м<sup>3</sup>). Сжиженный безводный аммиак относится к трудногорючим веществам [5].

## 1.2 Основные реакции и условия их протекания

Гидрирование серосодержащих и органических соединений в сероводород осуществляется на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при температуре 340-390°С и давлении не более 4,42 Мпа, объемной скорости 900 ч<sup>-1</sup> по реакциям:



Реактор позиции 105 представляет собой цилиндрический аппарат со сферическим днищем и предназначен для гидрирования серосодержащих соединений, присутствующих в природном газе, до сероводорода. Подача газа в нижний слой катализатора осуществляется через центральную перфорированную трубу [6]. Верхний слой катализатора закрывается перфорированными секторами, на каждом секторе должно быть не менее 15 точек крепления, расположенных равномерно. Для уменьшения потерь тепла аппарат снаружи изолируется. Для гидрирования применяют алюмокобальтмолибденовый или алюмоникельмолибденовый катализаторы. Технические характеристики аппарата гидрирования указаны в таблице 3

Таблица 3 - Параметры аппарата гидрирования сернистых соединений

Наименование	Количество и единица измерения
Геометрическая емкость аппарата	80 м <sup>3</sup>
Высота верхнего слоя загрузки катализатора	2500 мм
Высота нижнего слоя загрузки катализатора	2500 мм
Полный объем катализатора	48,04 м <sup>3</sup>
В том числе потери	3,14 м <sup>3</sup>
Общий объем катализатора с учетом отсева	33600кг

Для поглощения сероводорода после гидрирования газовая смесь проходит два сероочистных аппарата полочного типа поз.104А и 104Б. Поглощение сероводорода осуществляется при температуре 340-400 °С и объемной скорости 590 ч<sup>-1</sup> по реакции:



Технические характеристики поглотителей на цинка-реактор поглощения сернистых соединений позиции 104А, 104 Б приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Технические характеристики поглотителей

Показатели	Нормы НИАП-02-03	Нормы НИАП-02-03
Внешний вид	Гранулы цилиндрической формы	Гранулы цилиндрической формы
Диаметр, мм	4,5	4,5
Высота, мм	4,5	4,5
Насыпная плотность, мкг/дм <sup>3</sup>	1,0-1,4	1,0-1,3
Индекс прочности на раскалывание диаметра гранулы, кг/мм <sup>2</sup> средняя	0,7	0,8
Индекс прочности на раскалывание диаметра гранулы, кг/мм <sup>2</sup> минимальная	0,4	0,4

Продолжение таблицы 4

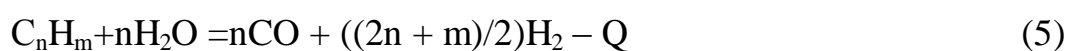
Показатели	Нормы НИАП-02-03	Нормы НИАП-02-03
Содержание серы, %	3	0,1
Содержание ZnO, %	80	Не менее 90
Содержание меди, %	10	-
Сероемкость, %	Не менее 25	Не менее 28
Массовая доля потерь при прокаливании (900 <sup>0</sup> С), %	15	13,5
Рабочая температура, <sup>0</sup> С	350-400	350-400
Объемная скорость при давлении до 4,0 МПа), ч <sup>-1</sup>	До 2000	До 2000
Массовая доля пыли и крошки %, не более	3	3
Массовая доля воды	4	2,5

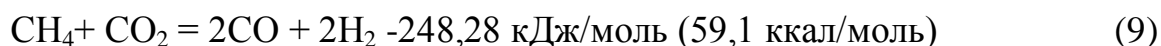
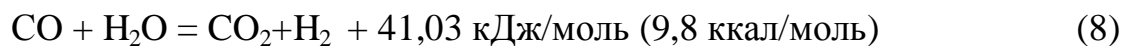
Аппараты позиции 104 предназначены для абсорбции сероводорода из природного газа. Они представляют собой цилиндрические аппараты со сферическим днищем. Снаружи аппараты покрыты теплоизоляционным материалом Приложение Рисунок А.5 [7]. Основные параметры реактора поглощения сернистых соединений указаны в таблице 5.

Таблица 5- Параметры реактора поглощения сернистых соединений

Наименование	Количество и единица измерения
Номинальная емкость аппарата	80м <sup>3</sup>
Высота верхнего слоя загрузки	3400мм
Высота нижнего слоя загрузки катализатора	3400мм
Полный объем катализатора	65,28м <sup>3</sup>
В том числе потери	4,28м <sup>3</sup>
Общий объем катализатора с учетом отсева на два аппарата	248000кг

В реакционных трубах на никелевом катализаторе при температуре 760-800 °С и объемной скорости 1750 ч<sup>-1</sup> осуществляется процесс конверсии природного газа с паром по реакциям:





Технические характеристики катализатора KATALCO 25-4Q первичной конверсии метана трубчатой печи позиции 107 указаны в таблице 6.

Таблица 6 - Технические характеристики катализатора

Показатели	Нормы KATALCO 25-4Q
Внешний вид	Цилиндры с четырьмя выемками, четырьмя отверстиями
Диаметр, мм	13
Длина, мм	17
Диаметр отверстий, мм	3,5
Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup>	0,870
Средняя радиальная разрушающая нагрузка, кгс	70
Массовая доля оксида никеля, %	18,0
Массовая доля оксида калия, %	1.8
Массовая доля оксида кремния, %	0.15
Носитель (алюминат кальция)	остальное

Технические характеристики катализатора KATALCO 57-4Q первичной конверсии метана трубчатой печи позиции 107 указаны в таблице 7.

Таблица 7 - Технические характеристики катализатора

Показатели	Нормы KATALCO 57-4Q
Внешний вид	Цилиндры с четырьмя выемками, с четырьмя отверстиями
Диаметр, мм	13
Длина, мм	17
Диаметр отверстий, мм	3,5
Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup>	0,800
Средняя радиальная разрушающая нагрузка, кгс	60
Массовая доля оксида никеля, %	16,0
Массовая доля оксида калия, %	-
Массовая доля оксида кремния, %	0.15
Носитель (алюминат кальция)	остальное

Технические характеристики катализатора KATALCO 27-4GQ первичной конверсии метана трубчатой печи позиции 107 указаны в таблице 8.

Таблица 8 - Технические характеристики катализатора [9]

Показатели	Нормы KATALCO 27-4GQ
Внешний вид	Цилиндры с четырьмя выемками, четырьмя отверстиями
Диаметр, мм	16
Длина, мм	20
Диаметр отверстий, мм	4,4
Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup>	0,760
Средняя радиальная разрушающая нагрузка, кгс	80
Массовая доля оксида никеля, %	16,0
Массовая доля оксида калия, %	-
Массовая доля оксида кремния, %	0,15
Носитель (алюминат кальция)	остальное

Основные технические характеристики реакционных труб указаны в таблице 9.

Таблица 9 - Реакционные трубы

Технические характеристики	Количество и размер
Количество реакционных труб, шт	504
Длина трубы, мм	10664
Расстояние от оси сборного коллектора до верхнего среза верхнего фланца, мм	10921
Высота реакционной части трубы(глубина загрузки), мм	9850
Высота нагреваемой части трубы, мм	9545
Внутренний диаметр трубы, мм	82
Наружный диаметр трубы, мм	106
Межосевое расстояние между трубами в ряду, мм	260
Межосевое расстояние между реакционными трубами и подъемной трубой, мм	514
Количество отверстий в опорной решетке, мм	19

### 1.3 Технические характеристики основного оборудования

Производство аммиака имеет сложную структурную организацию. Технологическая схема состоит из значительного числа аппаратов и машин. Большая часть аппаратов относится к отделению риформинга. Технологический режим этого отделения значительно влияет на производительность агрегата по аммиаку и надежность производства в целом. Основным аппаратом является печь риформинга поз.107. Технологические аппараты и оборудование представлены в Приложении А рисунок А.7 [10], [11].

Печь риформинга имеет значительный потенциал для увеличения производительности по производству аммиака, в связи со значительным объемом радиантной зоны и достаточно низким его гидравлическим сопротивлением. Современные разработки в области металлургии позволяют изменять конструкцию реакционных труб, благодаря применению новых конструкционных материалов.

В системе АСУ ТП агрегата по производству аммиака АМ-70

используется интегрированная система управления CENTUM CS3000.

Функциями управления процессом в системе CENTUM CS3000 оперирует станция управления участком (FCS). Станция может выполнять управляющие функции – например, непрерывное управление, логическое управление, вычисление – в непрерывных и периодических процессах в широком диапазоне промышленных направлений. Различные подсистемы, типа программируемых логических контролеров (PLC), блоков сбора данных, анализаторов могут быть отнесены к FCS с помощью функции связи, объединяющих эти подсистемы.

Человеко–машинный интерфейс системы представляет собой универсальные персональные компьютеры (IBM PC/AT совместимые машины), работающие под Windows 2000. Windows 2000 имеет замечательные сетевые функциональные возможности, а также стандартизированные API – OPC и DDE для интерфейсного [12] взаимодействия с супервизорными компьютерами – и поэтому супервизорные компьютеры, могут без труда получить доступ к технологическому процессу. Конструктивные особенности печи приведены в таблице10.



Таблица 10 - Конструктивные особенности печи риформинга

Материал аппаратов	Конструктивные особенности
<p>Трубы(MANOIR INDUSTRIES) Материал труб X8Cr</p>	<p>Печь состоит из 2-х секций: радиантной и конвективной.</p> <p>Радиантная секция: Температура парогазовой смеси на входе в трубы не более 524С. Температура на выходе из труб не более 830 С. Расчетная температура стенки трубы 1100 С. Давление на входе в трубы 4,05МПа (40,5 кгс/см<sup>2</sup>). Давление на выходе из труб 3,3 МПа (33 кгс/см<sup>2</sup>). Состоит из 504 реакционных труб (12 рядов по 42 трубы). Трубы одного ряда объединены сборным коллектором, из которого по подъемной трубе газовая смесь поступает в передаточный коллектор, оборудованный водяной рубашкой. Расстояние между трубами в ряду 260мм., расстояние между реакционной и подъемной трубой 320мм. В реакционные трубы загружен никелевый катализатор в количестве 26,5 м<sup>3</sup>. Размер реакционных труб 106x12 мм. Длина одной трубы 10921мм (от верхнего фланца до оси сборного коллектора). Длина обогреваемой части трубы 9544мм. (от перехода диаметров до опорной решетки). Опорная решетка каждой трубы представляет собой сферу с 19 отверстиями 6,4мм. Длина загружаемой катализатором части трубы 9920мм [13].</p> <p>В конвекционной секции находятся 8 подогревателей:</p> <p>Змеевик парогазовой смеси, змеевик паровоздушной смеси, змеевик пароперегревателя 1 ступени, змеевик пароперегревателя 2 ступени, змеевик (горячий) для подогрева природного газа, змеевик питательной воды, змеевик топливного газа, змеевик (холодный) для подогревателя природного газа.</p>

Продолжение таблицы 10

Материал аппаратов	Конструктивные особенности
<p>Материал коллекторов ASTM B 564</p>	<p>Диаметр сборного коллектора каждого ряда 142x20мм. Нагрев производится 260 инжекционными горелками ГИС 1360.</p> <p>Теплопроизводительность 1 горелки (при теплотворной способности газа 7750 ккал/м<sup>3</sup>):</p> <p>Максимальная - 1 280 000 ккал/час; номинальная 1 140 000 ккал/час; минимальная 428 000 ккал/час.</p> <p>Змеевик парогазовой смеси. Температура парогазовой смеси на входе в змеевик не более 390 °С, на выходе не более 524 °С. Давление на входе и выходе из змеевика не более 4,05МПа. Тепловая нагрузка 49,4x10<sup>9</sup> Дж/ч (11,8*10<sup>6</sup> ккал/час), состоит из 4 рядов по 12 труб (24 труб 140x8мм., 12труб 140x10мм. и 12 труб 140x11мм., длиной 15290мм).</p> <p>Габариты подогревателя: длина 16772 мм, ширина 3823 мм, высота 1972 мм.</p>
<p>13CrMo4.4 ст.347</p>	<p>Змеевик паровоздушной смеси. Температура паровоздушной смеси на входе в змеевик не более 310 °С, на выходе из змеевика не более 500 °С. Давление на входе не более 3,7МПа (37 кгс/см<sup>2</sup>), на выходе не более 3,6 МПа (36 кгс/см<sup>2</sup>). Расчетная температура входа 370 °С, выхода 525 °С. Тепловая нагрузка 23x10<sup>9</sup> Дж/ч (5,52*10<sup>6</sup> ккал/час). Р<sub>исп.</sub>=5,886МПа (60кгс/см<sup>2</sup>). Состоит из 2 рядов по 12 труб объединенных коллекторами: верхний ряд 12 труб 140x6 длиной 15340мм нижний ряд 12труб 140x10, длиной 15340мм [14].</p> <p>Входной коллектор 324x10, выходной коллектор 324x17,5. Габариты: длина 16815 мм, ширина 3390 мм, высота 3309 мм. Змеевик пароперегревателя 1 ступени. Температура на входе не более 314 °С, на выходе не более 430 С. Давление на входе не более 10,9МПа (109 кгс/см<sup>2</sup>), на выходе не более 10,6МПа (106 кгс/см<sup>2</sup>). Р<sub>расч.</sub> = 116кгс/см<sup>2</sup>. Т<sub>расч.</sub> = 535 °С. Р<sub>исп.</sub> = 17,658МПа (180кгс/см<sup>2</sup>).</p>

Продолжение таблицы 10

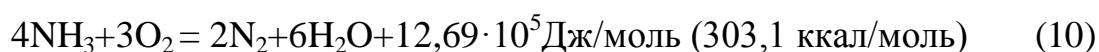
Материал аппаратов	Конструктивные особенности
10CrMo9.10	<p>Диаметры входного и выходного коллекторов 508x42 мм, длиной 3700мм. Поверхность нагрева 982,3 м<sup>2</sup>. Габариты: длина 16790 мм. Ширина - 4180 мм. Высота 3118 мм. Змеевик пароперегревателя 2 ступени. Температура на входе не более 430 °С, на выходе 480-490 С. Давление на входе не более 10,9 МПа (109 кгс/см<sup>2</sup>), на выходе не более 10,55 МПа (106 кгс/см<sup>2</sup>). Р<sub>расч.</sub> = 116кгс/см<sup>2</sup>. Т<sub>расч.</sub> = 535 °С. Р<sub>исп.</sub> = 17,658 МПа (180кгс/см<sup>2</sup>). Теплопроизводительность 109х10<sup>9</sup> Дж/ч (26х10<sup>6</sup> ккал/ч). Состоит из двух секций по 6 рядов в каждой (в одном ряду 22 трубы, всего 132 трубы 76,1х10, длиной 15140мм).</p> <p>Диаметры входного и выходного коллекторов 508x50 мм длиной 3700мм. Поверхность нагрева 939,6 м<sup>2</sup>. Габариты: длина 16790 мм. Ширина - 4180 мм. Высота 3118 мм.</p> <p>Змеевик (горячий) для подогрева природного газа. Двухрядный змеевик состоит из оребренных труб D=57×4, 32 шт. Поверхность теплообмена 1850 м<sup>2</sup>. Тепловая нагрузка 1.6-5.6 Гкал/ч. Трубное пространство – природный газ. Температура на входе 85-210 °С, на выходе 360-390 °С. Расход среды до 53000 м<sup>3</sup>/ч. Межтрубное пространство – дымовой газ расход среды до 380000 м<sup>3</sup>/ч.</p> <p>Змеевик питательной воды. Температура воды на входе 102-104 °С, на выходе не более 314 °С. Давление на входе 11,1МПа (111 кгс/см<sup>2</sup>), на выходе не более 10,9МПа (109 кгс/см<sup>2</sup>). Тепловая нагрузка 109х10<sup>9</sup>Дж/час (26*10<sup>6</sup>ккал/час). Состоит из 200 труб 102х8, длиной 15540 мм (без отводов).</p> <p>Диаметр коллекторов 219х24 мм. Габариты: Длина 15870мм Ширина 3870мм Высота 1667 мм.</p> <p>Змеевик топливного газа состоит из труб 140х6,12 длиной 15545 мм [15]. Тепловая нагрузка 2,6397х10<sup>9</sup>Дж/ч (0,63*10<sup>6</sup> ккал/час). Рабочее давление на входе 0,549 МПа (5,6кгс/см<sup>2</sup>), на выходе 0,48МПа (4,9кгс/см<sup>2</sup>). Расчетное давление 1,177МПа (12 кгс/см<sup>2</sup>).</p>

Продолжение таблицы 10

Материал аппаратов	Конструктивные особенности
10CrMo9.10	<p>Температура на входе 0 °С, на выходе 110 °С. Расчетная температура 150 °С. Межтрубное пространство: Среда – дымовые газы. Температура на выходе из радиантной камеры 1050 – 1100 °С. Температура на выходе из конвекционной камеры 220 °С.</p> <p>Габариты печи: Высота -18330 мм. Ширина -13240мм. Длина -21320мм.</p> <p>Змеевик (холодный) для подогрева природного газа.</p> <p>Двухрядный змеевик состоит из оребренных труб D=57×4, 32 шт.</p> <p>Поверхность теплообмена 1850 м<sup>2</sup>.</p> <p>Тепловая нагрузка 1,0-4,0 Гкал/ч.</p> <p>Трубное пространство – природный газ.</p> <p>Температура на входе 20-30 °С, на выходе 85-210 °С.</p> <p>Расход среды до 53000 м<sup>3</sup>/ч.</p> <p>Межтрубное пространство – дымовой газ расход среды до 380000 м<sup>3</sup>/ч.</p>

## 1.4 Основные физико-механические свойства и константы аммиака

Аммиак безводный сжиженный - бесцветная прозрачная жидкость (далее по тексту – аммиак). Химическая формула  $\text{-NH}_3$ . Газообразный аммиак - бесцветный горючий газ, с резким характерным запахом. Относительная молекулярная масса - 17,0304. Аммиак при нормальных условиях (температуре 20 °С и атмосферном давлении 760мм рт.ст.) находится в газообразном состоянии. Смесь аммиака с воздухом взрывоопасна. Аммиачно-воздушная смесь по взрывоопасности относится к категории ПА и группе Т1 [16]. Газообразный аммиак относится к горючим газам. Температура самовоспламенения 630 °С. Минимальная энергия зажигания 680 мДж. При нормальных условиях аммиак устойчив к действию окислителей. В воздухе горит плохо (только при наличии источника зажигания). В присутствии кислорода горение происходит по реакции:



При окислении в присутствии катализатора образуются окислы азота и вода по реакции:



Аммиак хорошо растворяется в воде, образуя гидрат окиси аммония:



Плотность по воздуху - 0,597. Вязкость газообразного аммиака 100 мкПа·с при 20 °С, коэффициент диффузии в воздухе 0,198 см<sup>2</sup>/сек. Теплота

сгорания  $18,631 \cdot 10^6$  Дж/кг (4450 ккал/кг), минимальная энергия зажигания 680 МДж, максимальное давление взрыва 6 кгс/см<sup>2</sup>.

### 1.5 Область применения

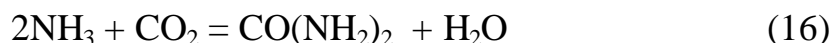
Аммиак является сырьем для получения азотной кислоты. Процесс разделяется на две стадии: окисление аммиака в окись азота:



окисление окиси азота в высшие окислы с поглощением их водой:



При взаимодействии аммиака с углекислотой под давлением получается высококонцентрированное удобрение- синтетический карбамид [17]:



С азотной кислотой аммиак образует ценное удобрение- аммиачную селитру:



Аммиак применяется в медицине, холодильной технике, для производства сложных удобрений и в качестве удобрений [18].

Вывод: Печь риформинга имеет значительный потенциал для увеличения производительности по производству аммиака, в связи со значительным объемом радиантной зоны и достаточно низким его гидравлическим сопротивлением.

## 2 Технологическая часть

### 2.1 Компрессия природного газа

Технологический процесс получения синтетического аммиака состоит из следующих отделений:

1. компрессия природного газа (при работе компрессора поз.403);
2. риформинг;
3. очистка конвертированного газа от диоксида углерода;
4. синтез аммиака.

При работе цеха от газопровода высокого давления природный газ поступает из пункта измерения и редуцирования природного газа (далее по тексту ПЗРГ) по трубопроводу Ду250 и используется только на технологические нужды «Рисунок А.8».

«Природный газ, после ручного шарового крана КШ-10 проходит паровой подогреватель поз. Т-101 и через отсекающий поз. НCV-141, проходит узел измерения расхода и регулирования давления газа, и направляется в змеевики подогрева газа, расположенные в холодной зоне БТА. В период отрицательных температур природный газ проходит паровой подогреватель поз. Т-101, минуя отсекающий НCV-141 [20]. В подогревателе поз. Т-101 природный газ нагревается до температуры 20..30 °С за счет тепла обогривного пара 0,343МПа (3,5кгс/см<sup>2</sup>). Пар 0,343МПа (3,5кгс/см<sup>2</sup>) поступает в межтрубное пространство подогревателя, где конденсируется и выдается в коллектор парового конденсата перед теплообменником поз.736 или через гидрозатвор поз.Е-103 выдается в безнапорный коллектор слива воды с рубашек котлов-утилизаторов.

На трубопроводах входа и выхода природного газа в подогреватель установлены шаровые краны с электрическим приводом поз.PSV109-1,2, предназначенные для вывода подогревателя из работ » [19].

### **2.1.1 Описание работы компрессора природного газа поз. 403.**

«Очищенный природный газ, используемый для технологических целей, после электрозадвижки НCV-170 с дистанционным управлением, через сепаратор поз.408 поступает на всас нагнетателя природного газа поз.403. В сепараторе поз.408 за счет изменения скорости потока из природного газа отделяется газовый конденсат, содержащий жидкие углеводороды. Предусмотрен сброс продувочных газов с ловушек корпусов низкого и среднего давления турбокомпрессора поз.401 в сепаратор поз.408. [21]. Постоянство давления перед нагнетателем природного газа поз.403 обеспечивается регулятором РИС 170. После сепаратора природный газ через механический фильтр направляется на всас 1<sup>ой</sup> ступени центробежного, двухкорпусного нагнетателя поз.403 с приводом от паровой конденсационной турбины. После II ступени компрессора природный газ без охлаждения с давлением не более 4,42МПа (45 кгс/см<sup>2</sup>) и температурой не более 200°С направляется в подогреватель природного газа поз.103. Давление в нагнетании компрессора поддерживается автоматически регулятором РИС 454, перепуском природного газа с нагнетания, через промежуточный воздушный холодильник поз.427, на всас т/к 403» [19].

## **2.2 Риформинг**

При работе по второй схеме природный газ высокого давления из пункта замера и редуцирования природного газа поступает в цех по трубопроводу Ду250 и используется только на технологические нужды при неработающем компрессоре поз.403 [22].

Природный газ, после ручного шарового крана КШ10 проходит паровой подогреватель поз. Т 101 или через автоматический отсекающий НCV-141, проходит узел замера расхода и регулирования давления газа, и направляется в змеевики подогрева газа, расположенные в холодной зоне БТА Приложение рисунок А.1.



«После подогревателя природный газ поступает в змеевик, расположенный в зоне БТА под змеевиком подогрева топливного газа, где нагревается до температуры 85-210°C и поступает во второй по ходу змеевик, расположенный в зоне БТА между змеевиком пароперегревателя 1 ступени и змеевиком подогрева питательной воды. Во втором змеевике газ нагревается до температуры 360-390°C и поступает в аппарат гидрирования серосодержащих соединений поз. 105. Нагрев природного газа в змеевиках осуществляется за счет тепла дымовых газов, поступающих из радиантной камеры печи поз. 107 и из вспомогательного котла поз. 108» [23].

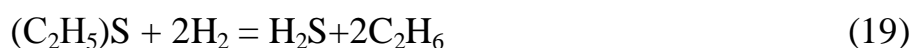
### 2.2.1 Сероочистка природного газа

«Очистка природного газа от сернистых соединений в две ступени:

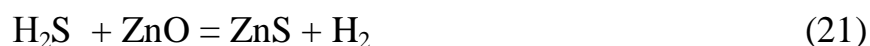
I ступень - гидрирование органических соединений в сероводород;

II ступень - поглощение сероводорода.

Гидрирование серосодержащих и органических соединений в сероводород осуществляется на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при температуре 340-390°C и объемной скорости 900 ч<sup>-1</sup> по реакциям» [23].



Поглощение сероводорода осуществляется при температуре 340-400°C и объемной скорости 590 ч<sup>-1</sup> по реакции:

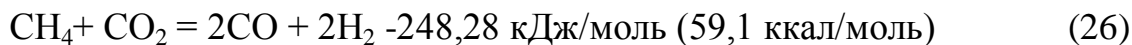
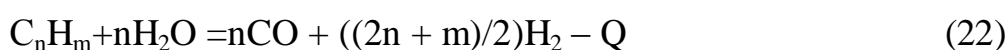


«Реакция поглощения сероводорода окисью цинка необратима, поэтому при насыщении поглотителя серой до 14-18 % от его общего веса, последний заменяется свежим» [24].

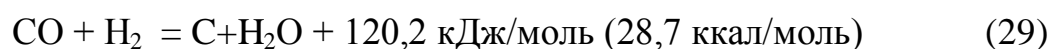
### **2.2.2 Паровая каталитическая конверсия метана в трубчатой печи (первичный риформинг)**

«Очищенная от серы газовая смесь с температурой 340-390°C и давлением не более 3,924МПа (40 кгс/см<sup>2</sup>) смешивается с перегретым до 360-380°C паром давлением 3,532-3,973 МПа (36-40,5 кгс/см<sup>2</sup>) в соотношении пар: газ равным (3,4÷4): 1 (без учета дозировки АВС) и направляется в подогреватель, расположенный в конвекционной зоне трубчатой печи (БТА), где нагревается за счет тепла дымовых газов до температуры не более 520°C  
Приложение рисунок А.6.

Подогретая парогазовая смесь направляется в радиантную зону трубчатой печи поз.107, в которой распределяется равномерно по вертикальным реакционным трубам, расположенным в радиантной камере трубчатой печи. В реакционных трубах на никелевом катализаторе при температуре 760-800°C и объемной скорости 1750ч<sup>-1</sup> осуществляется процесс конверсии природного газа с паром по реакциям:» [25].



«Недопустимо снижение соотношения пар: газ менее 2,5:1 из-за возможного выделения углерода, который отлагается на поверхности и в порах катализатора, снижая активность последнего:» [26].



«Остаточное содержание метана в газовой смеси на выходе из печи поз.107 измеряется автоматически газоанализаторами QIR 1 и составляет 9-15% объемных. Состав конвертированного газа после первичного риформинга (Q 1053) в % объемных (в пересчете на сухой газ):» [26]

$\text{N}_2$  - не более 3,0;  $\text{CO}_2$  - 9,0 - 13,0;  $\text{CO}$  - 5,0 - 10,0;  $\text{H}_2$  - 40,0 - 70,0;

$\text{CH}_4$  - 9,0 - 15,0.

«В радиантной камере печи 107 расположены вертикально 504 реакционные трубы (12 рядов по 42 трубы в каждом ряду). Тепло, необходимое для процесса конверсии, получается за счет сжигания топливного газа в потолочных горелках печи, расположенных между рядами реакционных труб. В нижней части радиантной камеры печи 107 реакционные трубы каждого ряда объединяются в сборный коллектор, из которого конвертированный газ поступает по подъемной трубе в общий футерованный передаточный коллектор, расположенный над сводом печи и далее в шахтный конвертор метана поз.110. Кроме радиантной камеры, трубчатая печь оснащена конвекционной камерой с блоками теплоиспользующей аппаратуры (БТА). С конвекционной камерой конструктивно соединена конвекционная камера вспомогательной печи поз.108 системы парообразования, в которой за счет сжигания топливного газа получается дополнительное количество пара давлением 10,01-10,7МПа (102-109 кгс/см<sup>2</sup>), необходимое для поддержания парового баланса на

производстве. БТА представляет собой расположенные в конвекционной камере печи поз.107 змеевики, в которых за счет тепла дымовых газов, выходящих из радиационной камеры печи, топки вспомогательного котла поз.108 и сжигания топливного газа в горелках пароперегревателя нагреваются следующие технологические потоки:»[27].

«1. парогазовая смесь, поступающая в реакционные трубы печи поз.107 до температуры не более 520°C (TIRA<sup>H</sup> 19);

2. паро-воздушная смесь, поступающая в шахтный конвертор метана поз.110, до температуры 445-500°C (TIRA<sup>H</sup> 20);

3. пар, давлением 10,01-10,7 МПа (102-109 кгс/см<sup>2</sup>), поступающий из паросборника поз.109 на турбину компрессора поз.401, до температуры 480-490 °С (TIRCSA<sub>L</sub><sup>H</sup> 1-2);

4. питательная вода, поступающая в паросборник поз.109, до температуры не более 300 °С (TIRA<sup>H</sup> 9);

5. топливный газ, поступающий на горелки печи первичного риформинга поз.107, до температуры не более 125 °С (TIRA<sup>H</sup> 31/1);

6. природный газ высокого давления, поступающий в отделение сероочистки, до температуры 360-380 °С (TIRCSA<sup>H</sup> 151)» [28]. Состав газа представлен в таблице 11. Содержание H<sub>2</sub>S указано в пересчете на серу.

Таблица 11- Состав природного газа

Компонент	Значение в процентах
CH <sub>4</sub>	85,9 - 98,76
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,15 - 5,0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,06 - 1,5
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,02 - 0,7
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	н/б 0,05
CO <sub>2</sub>	0,01 - 3,5
N <sub>2</sub>	н/б 7,0
H <sub>2</sub>	0,0 - 0,56
H <sub>2</sub> S	20 мг/нм <sup>3</sup>

### **2.2.3 Обзор катализаторов, применяемых для проведения реакции риформинга природного газа**

1. для расчета принять размер трубы 114 x 92 мм;
2. тип катализатора: KATALCO;
3. вес (Плотность) [г/см<sup>3</sup>], установленная величина [кг или м<sup>3</sup>] для катализатора:  
Насыпная плотность 0,87г/см<sup>3</sup>, 0,76г/см<sup>3</sup>, 0,80г/см<sup>3</sup>.
4. тип изоляции и огнеупоров (вокруг) коллектора и тройника: определяет поставщик;
5. вес (Плотность) [г/см<sup>3</sup>], установленная величина [кг или м<sup>3</sup>] для огнеупоров: определяет поставщик.

Расчетные параметры эксплуатационных параметров катализатора первичного риформинга разных компаний приведены в таблице 12.

Таблица 12 - Расчетные параметры эксплуатационных параметров катализатора первичного риформинга [29]

Компания/показатели		Johnson Matthey				Haldor Topsoe		Clariant		Sarv	
		1 вариант		2 вариант							
Нагрузка по природному газу, тыс. м <sup>3</sup> /ч		50		50		50		50		50	
Температура на выходе, °C		780		790		780		780		780	
Пробег, годы		0	10	0	10	0	8	0	8	0	6
Состав газа на выходе из труб, %	CH <sub>4</sub>	11,58	12,55	10,57	11,48	11,75	12,1	11,2	11,7	11,56	12,05
	H <sub>2</sub>	68,61	-	69,32	-	-	-	-	-	68,63	68,26
	CO	8,34	-	8,86	-	-	-	-	-	8,36	8,19
	CO <sub>2</sub>	11,10	-	10,89	-	-	-	-	-	11,1	11,13
	N <sub>2</sub>	0,24	-	0,24	-	-	-	-	-	0,36	0,36
Приближение к равновесию метан/пар, °C		2,8	11,4	2,8	11,3	3	7	0	10	-	-
Перепад давления на катализаторе, Бар		1,4	2,1	1,4	2,1	1,4	1,7	1,2	1,6	1,41	1,65

Одним из важных показателей работы катализатора первичного риформинга является остаточный метан в конвертированном газе на выходе из печи. При одинаковых условиях нагрузки по природному газу и температурном режиме во всех предложениях можно видеть, что только в предложении Johnson Matthey приведён пробег катализатора сроком в 10 лет при сохранении хороших показателей по содержанию остаточного метана на выходе в конце пробега (рисунок 1).

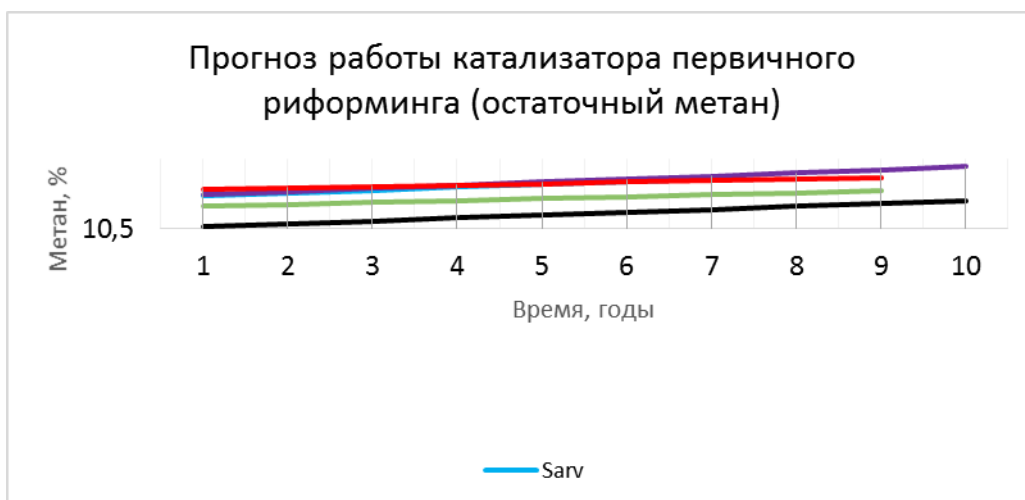


Рисунок 1 - Содержание остаточного метана при пробеге катализатора

Более высокая активность катализатора Johnson Matthey обусловлена меньшим размером и оптимизированной формой гранул в нижней части реакционных труб.

Высокая активность катализатора Clariant указанная в предложении является явно теоретической, исходя из представленного значения равновесия метан/пар [30].

Следует отметить, что при других равных условиях гидравлическое сопротивление катализатора наиболее сильно зависит от доли свободного объема и падает при ее увеличении. Для катализатора Johnson Matthey, как и для катализатора Sarv доля свободного объема, выше, чем для

альтернативного катализатора в связи с наличием продольных проточек на боковой поверхности гранулы.

В цехе №11 с 2014 года и по настоящее время эксплуатируется катализатор Johnson Matthey трехъярусной загрузки. Данная загрузка показывает высокие показатели по активности катализатора и значению перепада на 5 году пробега. Вариант трёхъярусной загрузки также предлагает компания Haldor Topsoe.

Привлекательность загрузки катализатора трехъярусной заключается в том, что в нижней части труб уменьшается размер катализатора, то есть там, где близко к трубам расположены газосборные туннели, что получает более высокую активность катализатора и благоприятствует понижению температуры стенки трубы. Данный факт наиболее важен при условиях повышенной нагрузки и значительном сроке пробега реакционных труб печи первичного риформинга агрегата аммиака.

При рассмотрении прогнозов перепада давления на катализаторе (рисунок 2), Haldor Topsoe, Clariant и Sarv представляют более низкие значения, чем в варианте, представленном Johnson Matthey [44].

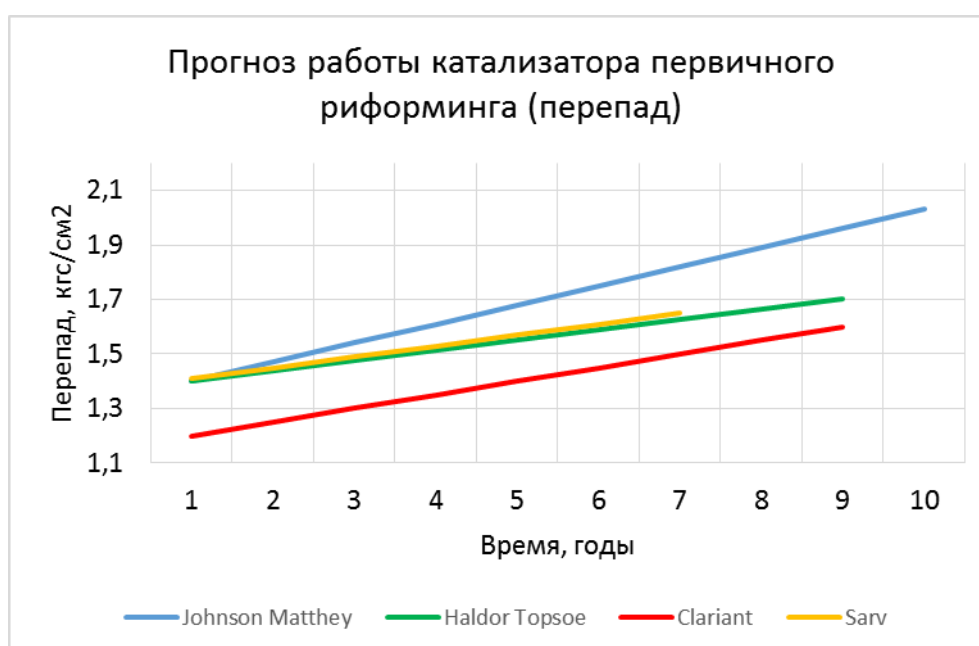


Рисунок 2 - Значение перепадов на катализаторе



К этому необходимо относиться с пониманием опыта предыдущих загрузок и реальных значений перепада на катализаторе. В процессе расчётов производителями не учитывались такие параметры, как: давление технологического пара на смешение с природным газом перед печью, давление в системе, перепады последующих по технологической схеме аппаратов [31]. Учитывая вышеизложенное, а также, что в периоды работы нашего агрегата аммиака 1999-2005, 2005-2010, 2014 – по настоящее время (трёхъярусная загрузка) в печи парового каталитического риформинга был загружен катализатор Johnson Matthey, который показал хорошие технологические и физические показатели, а именно, при нагрузке по природному газу 50 000 м<sup>3</sup>/ч перед ОКР-2020:

1. содержание остаточного метана после первичного риформинга составляет 10,8%;

2. перепад давления на катализаторе 3,0 кгс/см<sup>2</sup>.

#### **2.2.4 Технические характеристики Clariant. Катализаторы первичного риформинга**

Параметры печи:

- 1.Общее количество труб: 504 шт;
- 2.Внутренний диаметр труб: 92 мм;
- 3.Толщина стенки: 11 мм;
- 4.Высота загрузки катализатора: 10 м;
- 5.Запрашиваемый объем катализатора 35 м<sup>3</sup>.

Параметры процесса:

- 1.Давление на входе - 36,3 кг/см<sup>2</sup>(изб);
- 2.Температура ПГС на входе в реакционные трубы - 478°С;
- 3.Температура на выходе из реакционных труб - 780°С;
- 4.Расход сырья в печь в соответствии с техническим заданием;
- 5.Расход ПГ – 50 000 м<sup>3</sup>/час и расход пара – 147 т/ч.

Состав газа приведен в таблице 13.

Таблица 13 - Состав газа

Компонентный состав	Объемные доли, %
CH <sub>4</sub>	96,46
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,91
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,57
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,09
C <sub>5</sub>	0,03
CO <sub>2</sub>	0,15
N <sub>2</sub>	0,69

Состав рецикла приведен в таблице 14.

Таблица 14 - Состав газа. Рецикл

Компонентный состав	Объемные доли, %
CH <sub>4</sub>	0,5
H <sub>2</sub>	75,1
Ar	0,3
CO	< 0,5 ppm
CO <sub>2</sub>	1,9 ppm
N <sub>2</sub>	24,1

### 2.2.5 Обзор технических характеристик альтернативных катализаторов процесса риформинга

Верхний слой (30 %): ReforMax 210 LDP Форма и размеры: таблетки 19×12 мм с 10 отв. Насыпная плотность (равномерная загрузка) (0,80 ± 0,10) кг/л. Механическая прочность не менее 400Н. Расчетный объем катализатора: 10,05 м<sup>3</sup>. Рекомендуемая масса катализатора (с учетом запаса и потерь при загрузке): 8 100 кг. Метод загрузки: механизированный, плотный. Упаковка: бочки по 150 кг. Нижний слой (70 %): ReforMax 330 LDP. Форма и размеры: таблетки 19×16 мм с 10 отв. Насыпная плотность (равномерная загрузка) (0,80 ± 0,10) кг/л [33]. Механическая прочность не менее 600Н. Расчетный объем катализатора: 23,45 м<sup>3</sup>. Рекомендуемая масса катализатора (с учетом запаса и потерь при загрузке): 18900 кг. Метод загрузки:

механизированный, плотный. Упаковка: бочки по 150 кг. Производство катализаторов риформинга расположено в Германии.

Для загрузки в реакционные трубы печи первичного риформинга на агрегате аммиака ПАО «КуйбышевАзот» компания Джонсон Матти рекомендует катализаторы KATALCOTM 25-4Q и 57-4GQ, представляющие собой цилиндры с 4мя выемками, 4-мя отверстиями и сводчатыми торцами (оптимизированная форма Quadralobe). Катализатор KATALCOTM 25-4Q содержит щелочной промотор и помещается в верхнюю часть реакционных труб на 40-50% загружаемой высоты. Катализатор KATALCOTM 57-4GQ имеет увеличенный размер (по сравнению с KATALCOTM 57-4Q) и загружается в нижнюю часть реакционных труб. Данный профиль загрузки обеспечивает необходимую активность, достаточную надежность работы при возможном непредвиденном увеличении содержания в сырьевом природном газе углеводородов C2-C6, и низкое гидравлическое сопротивление [32].

Катализаторы оптимизированной формы Quadralobe, разработанные в 2000-2002гг, являются улучшенными модификациями прекрасно зарекомендовавших себя катализаторов предыдущих марок KATALCO™ 25-4 и 57-4, но обладают более оптимизированной формой гранул, а также существенно увеличенной механической прочностью (на величину до 150 %). Форма и размер гранул катализаторов KATALCO™ 25-4Q и 57-4Q определяют наиболее высокое значение площади удельной поверхности, и, следовательно, активности. Активность катализаторов данных марок по сравнению с предыдущими выше на величину до 20%. Высокая активность в сочетании со сравнительно небольшим размером гранул приводят к возможности снижения температур стенок реакционных труб, в отдельных случаях на величину до 10-15 °С, в результате чего значительно увеличивается срок их службы. Это свойство катализатора наиболее сильно проявляется в печах с верхним обогревом. Оптимизированная форма катализаторов обуславливает максимальное значение доли свободного объема, благодаря чему удается минимизировать гидравлическое

сопротивление реакционных труб. Повышенная прочность катализатора приводит к тому, что сопротивление труб в ходе эксплуатации увеличивается незначительно. Детальное CFD-моделирование потока парогазовой смеси в катализаторах первичного риформинга показало, что приблизительно 70% газа обтекает катализатор снаружи, и только 30% потока «заходит» внутрь отверстий, поэтому очень большое значение имеют выемки на боковой поверхности катализатора. Именно они вносят наибольший вклад в увеличение площади удельной поверхности, определяющей активность, и снижение гидравлического сопротивления, поэтому катализатор с выемками следует рассматривать как более эффективный по сравнению с катализатором, имеющим чисто «цилиндрическую» боковую поверхность.

При заметном содержании в природном газе углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> и в условиях высоких плотностей тепловых потоков, характерных для нагруженных реакционных печей с верхним обогревом, Джонсон Матти рекомендует загружать в верхнюю часть реакционных труб катализатор KATALCOTM 25-4Q, который является модификацией KATALCOTM 57-4Q с добавлением некоторого количества калийного промотора [49]. Использование промотированного катализатора уменьшает риск зауглероживания в результате термического крекинга углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> и позволяет безопасно работать при более низких соотношениях пар/углерод. В тех случаях, когда зауглероживание произошло, удаление углерода с поверхности катализатора при его регенерации на промотированных катализаторах протекает гораздо быстрее.

Катализаторы KATALCOTM 25-4Q и 57-4Q/GQ способны выдерживать работу при повышенных температурах, жесткие эксплуатационные условия, а также быстрые пуски и остановки, продолжительное пропаривание, конденсацию пара. Как показал опыт эксплуатации, при умеренном отравлении эти катализаторы практически полностью восстанавливают первоначальную активность и легко поддаются своей регенерацией. Для использования на агрегате аммиака

ПАО «КуйбышевАзот» компания Джонсон Матти предлагает рассмотреть возможность использования 3-слойного варианта загрузки, который хорошо опробован и успешно эксплуатируется на агрегате аммиака в настоящее время: KATALCO™ 25-4Q - верхние 45% высоты трубы KATALCO™ 57-4GQ - средние 40% высоты трубы KATALCO™ 57-4Q - нижние 15% высоты трубы. Основные расходы и состав газовых потоков приведен в таблице 15.

Таблица 15 - Расходы и состав газовых потоков

Компонент	Природный газ, %	Рецикл, %
H <sub>2</sub>	0	75,10
N <sub>2</sub>	0,69	24,10
Ar	0,01	0,3
CO <sub>2</sub>	0,15	0
CH <sub>4</sub>	96,46	0,5
C <sub>2</sub>	1,91	0
C <sub>3</sub>	0,57	0
C <sub>4</sub>	0,18	0
C <sub>5</sub>	0,03	0
Расход, м <sup>3</sup> /ч	49000	1000

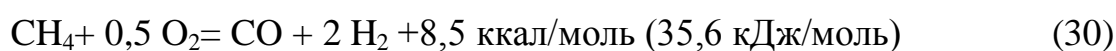
### 2.2.6 Паровоздушная конверсия метана

«Конвертированный газ после поз. 107 поступает в шахтный конвертор метана II ступени поз. 110. Конверсия остаточного метана осуществляется кислородом воздуха и паром с одновременным обеспечением необходимого объемного соотношения водорода к азоту в синтез-газе» [34].

«Процесс конверсии метана осуществляется на никелевом катализаторе при температуре на выходе из конвертора не более 1010°C, давлении на выходе из конвертора не более 35 кгс/см<sup>2</sup> (3,43 МПа) и объемной скорости 3400 час<sup>-1</sup> до остаточного содержания метана 0,2-0,5% объемных в пересчете на сухой газ» [34].

«Воздух, необходимый для процесса, забирается из атмосферы и

поступает на двухкорпусной четырехсекционный турбокомпрессор поз. 402. Воздух после компрессора с давлением не более  $35 \text{ кгс/см}^2$  ( $3,43 \text{ МПа}$ ) подается в конвертор метана II ступени через змеевик подогревателя воздуха, расположенного в конвекционной камере печи риформинга» [35]. «Перед подогревателем паровоздушной смеси в линию воздуха постоянно дозируется пар  $40 \text{ кгс/см}^2$ . Непрерывная подача пара в трубопровод воздуха предусмотрена для защиты подогревателя паровоздушной смеси от перегрева и предотвращения обратного хода горячего газа при остановке компрессора воздуха поз. 402. Кроме того, в период пуска и остановки агрегата подаваемый пар сохраняет требуемое строение пламени, во избежание превышения температуры поверхности наконечника смесителя. После смешения в трубопроводе паровоздушная смесь поступает в подогреватель. Из подогревателя, нагретая дымовыми газами до температуры  $445\text{-}500^\circ\text{C}$ , паровоздушная смесь направляется через центральную трубу в смеситель конвертора метана для смешения с парогазовой смесью, направляющейся после печи первичного риформинга. После смесителя парогазовая смесь с соотношением пар: газ не менее  $0,7:1$  проходит последовательно через шестигранные перфорированные огнеупорные плитки, служащие для равномерного распределения газового потока, потом слой термостойкого катализатора, а затем направляется в зону никелевого катализатора. Тонкий слой термостойкого катализатора обеспечивает защиту никелевого катализатора от высоких температур, создаваемых в результате горения газа в свободном объеме. Максимально допустимая температура в зоне горения  $1245^\circ\text{C}$ . Горение (окисление) остаточного метана, водорода и окиси углерода кислородом воздуха в свободном объеме над катализатором протекает по следующим реакциям:» [36].





«Конверсия остаточного метана осуществляется на никелевом катализаторе при температуре до 1010 °С, давлении не более 35 кгс/см<sup>2</sup> (3,43 МПа) и объемной скорости 3400 час<sup>-1</sup> по реакциям:» [37].



Шахтный конвертор предназначен для остаточной конверсии метана из смеси частично конвертированного газа с воздухом, а также ввода в систему азота до стехиометрического соотношения, необходимого для синтеза аммиака. Реактор представляет собой аппарат с коническим днищем и горловиной. Внутренняя часть футерована, а с наружной имеется водяная рубашка, общая с передаточным коллектором. В нижней конической части аппарата выложен свод из огнеупорного кирпича, который служит опорой для слоя шаров и катализаторов, загруженных в реактор. В горловине реактора установлен смеситель (горелка), предназначенный для смешивания конвертированного газа с технологическим воздухом.

### **2.2.7 Конверсия окиси углерода**

«Предварительная паровая каталитическая конверсия окиси углерода осуществляется в среднетемпературном конверторе окиси углерода радиального типа поз. 114. В конверторе поз. 114 на железохромовом катализаторе при температуре на выходе не более 450°С, объемной скорости (по сухому газу) 1360 час<sup>-1</sup> и объемном соотношении пар:газ = 0,570:1 происходит процесс паровой конверсии окиси углерода по реакции:»[35].



«В результате конверсии остаточное содержание окиси углерода составляет не более 4,0 % объемных (в пересчете на сухой газ). После высокотемпературного конвертора окиси углерода тепло конвертированного газа используется для получения, насыщенного пара с давлением 102-105,5 кгс/см<sup>2</sup> (10,0-10,346 МПа) в котле-утилизаторе поз. 115. Затем парогазовая смесь охлаждается до температуры 190-240 °С в теплообменнике поз. 116, нагревая при этом очищенный от двуокиси углерода конвертированный газ перед метанированием от 40-97 °С до 280-320 °С, и подается в низкотемпературный конвертор окиси углерода полочного типа поз.117, который состоит из двух параллельно работающих корзин. Температура парогазовой смеси перед конвертором СО II ступени поддерживается постоянно по температуре TIRA<sup>H</sup> 111 перепуском конвертированного газа по байпасу мимо котла-утилизатора поз.115 и изменением температуры очищенного от СО<sub>2</sub> конвертированного газа на входе в подогреватель поз. 116, перепуском газа через подогреватель поз.119 или по его байпасу при помощи заслонок HCV-110 и HCV-111. В конверторе СО II ступени на цинк-медном катализаторе при объемной скорости по сухому газу на входе 2000 час<sup>-1</sup> происходит конверсия окиси углерода с водяным паром до содержания СО в конвертированном газе не более 0,65% об. (на сухой газ). После низкотемпературного конвертора газ с температурой не более 260°С и объемным соотношением пар : газ = 0,41 : 1 направляется в кипятильники аМДЭА раствора поз. 304А, Б» [11].

Состав неочищенного конвертированного газа после НТК, в % объемных (в пересчете на сухой газ) приведен в таблице 16.

Таблица 16 - Состав конвертированного газа

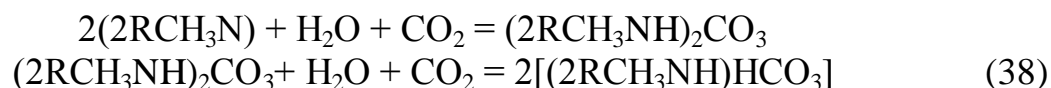
Наименование компонента	СО <sub>2</sub>	СО	Н <sub>2</sub>	СН <sub>4</sub>	Н <sub>2</sub>	Аг+О <sub>2</sub>
Содержание компонента	н/б 18	н/б 0,65	н/м 61	0,3-0,5	19-21	0,2-0,3



## 2.3 Очистка конвертированного газа от диоксида углерода

Описание технологической схемы очистки конвертированного газа от двуокиси углерода водным раствором активированного метилдиэтанолamina (аМДЭА).

Очистка конвертированного газа от двуокиси углерода основана на физико-химической абсорбции двуокиси углерода 37-45% раствором активированного метилдиэтанолamina (аМДЭА) с образованием химических соединений и выделением тепла, по следующим реакциям:



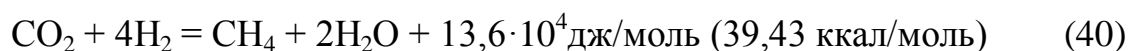
где R -группа  $(CH_2CH_2OH)_2$

Процесс абсорбции двуокиси углерода раствором аМДЭА проходит при повышенном давлении и низких температурах.

### 2.3.1 Метанирование

Описание технологической схемы каталитического гидрирования неочищенной азотоводородной смеси (метанирование)

«После МДЭА очистки неочищенная азотоводородная смесь содержит до 0,65 % (об.) оксида углерода и до 300ppm (0,03 % об.) диоксида углерода, являющихся ядами для катализатора синтеза аммиака. Очистка газа от окиси и двуокиси углерода производится путем каталитического гидрирования их до метана при объемной скорости  $4170 \text{ час}^{-1}$  на никель-алюминиевом катализаторе. В результате происходит тонкая очистка газа по реакциям:»[38].



Остаточное содержание примесей в газе после метанирования:

CO не более 10 ppm ( $\text{см}^3/\text{м}^3$ )

CO<sub>2</sub> не более 5 ppm ( $\text{см}^3/\text{м}^3$ )

## 2.4 Синтез аммиака

Колонна синтеза поз.601 предназначена для получения аммиака из азотоводородной смеси на железном катализаторе и представляет собой цилиндрический аппарат высокого давления с обжатой горловиной. В корпусе высокого давления располагается насадка, состоящая из катализаторной коробки и двух теплообменников (один на уровне второй полки, а другой в обжатой горловине). Катализаторная коробка состоит из трех полок, на которые загружается катализатор. Каждая полка имеет сферическое днище, перфорированные стенки и перфорированный сборный коллектор. Объем катализатора на первой полке 5,2 м<sup>3</sup>, на второй полке 7,5 м<sup>3</sup>, на третьей полке 30,5 м<sup>3</sup> (объем катализатора может незначительно изменяться в зависимости от вида загрузки). Для регулирования температуры в слоях катализатора на каждую полку подается свежий циркуляционный газ через заслонки с пневмоприводом: на первую полку – TCV-632, на вторую полку – TCV-633, на третью полку – TCV-636 и TCV-639.

Циркуляционный газ на выходе с первой полки смешивается с холодным циркуляционным газом холодного байпаса и поступает на вторую полку катализаторной коробки колонны. Для поддержания температуры в слое катализатора второй полки в пределах 465÷505 °С через заслонку TCV-633 подается холодный свежий циркуляционный газ.

«После третьей полки, циркуляционный газ с содержанием аммиака 14-16,5 % и температурой не более 515 °С собирается в центральной трубе и поднимается к встроенному теплообменнику, расположенному в горловине колонны, проходит по трубкам теплообменника, охлаждается до температуры не более 350 °С, отдавая тепло газу, идущему в колонну и

выходит из колонны синтеза. Максимальная температура газа 350 °С сигнализируется на ЦПУ по TIRA<sup>H</sup> 603»[19].

«В колонне синтеза при давлении 19,15 МПа (195,3 кгс/см<sup>2</sup>) и температуре 360-510 °С происходит экзотермическая реакция образования аммиака по уравнению:» [38]



Вывод: на основании изложенного проектное решение подлежит изменению, так как предложенная возможность внедрения приведет, к увеличению конверсии метана, что в конечном скажется на увеличении выработки продукционного аммиака АМ-70 и дает возможность увеличивать в будущем нагрузку по природному газу на агрегат аммиак.

### 3 Расчетная часть

#### 3.1 Технологический расчет единичной трубы реактора первичного риформинга

Выбираем реакционные трубы диаметром 92мм и толщиной стенки 11 мм, длина трубы засыпанной катализатором 9920мм. Найдем объем по формуле:

$$V=h \cdot d \cdot \pi \quad (42)$$

где h – высота

d- диаметр

$\pi$  – математическая константа равная 3,14

$$V=9,92 \cdot 3,14 \cdot 0,011=0,0659 \text{ м}^3$$

$$V=504 \cdot 0,659=33,219 \text{ м}^3$$

Для проведения реакции первичного риформинга нужен объем катализатора:

$$V= G_H : V_0 \quad (43)$$

где  $G_H$  - расход сырья, м<sup>3</sup>/ч

$V_0$  - объемная скорость, час<sup>-1</sup>

$$V= 50000:1750=28,571 \text{ м}^3$$

Используем катализатор компании Джонсон Матти с трехслойным вариантом загрузки, который хорошо опробован и успешно эксплуатируется на агрегате аммиака Приложение рисунок А.3. Расходы и состав газового потока приведены в таблице 17.

Таблица 17 - Расходы и состав газового потока

Компонент	Природный газ, %	Рецикл, %
H <sub>2</sub>	0	75,1
N <sub>2</sub>	0,69	24,10
Ar	0,01	0,3
CO <sub>2</sub>	0,15	0
CH <sub>4</sub>	96,46	0,5
C <sub>2</sub>	1,91	0
C <sub>3</sub>	0,57	0
C <sub>4</sub>	0,18	0
C <sub>5</sub>	0,03	0
Расход, м <sup>3</sup> /ч	49000	1000

Уменьшение перепада давления в реакционной системе и увеличение глубины конверсии снижает энергозатраты при первичном и вторичном риформинге. Парогазовая смесь распределяется по реакционным трубам, имеющим большой объем катализатора, благодаря этому увеличивается глубина конверсии.

Составим материальный баланс:

Производительность по метану 1000м<sup>3</sup>/ч

Степень конверсии 75%

Температура на входе 105<sup>0</sup> С

1. Найдем количество поступающего метана по закону эквивалентов:

$$m=(M \cdot V): Vm \quad (44)$$

$$m=(16 \cdot 1000):22,4=714,29 \text{ кг}$$

2. Найдем количество метана:

$$V=0,7 \cdot 1000=700 \text{ м}^3$$

$$m=(16 \cdot 700):22,4=500 \text{ кг}$$

После реакции осталось:

$$m(\text{CH}_4) = 714,29 - 500 = 214,29 \text{ кг}$$

$$V(\text{CH}_4) = 1000 - 700 = 300 \text{ м}^3$$

3. Найдем необходимое число воды для осуществления реакции:

$$V=(500 \cdot 22,4):16=700 \text{ м}^3$$

$$m=(700 \cdot 18):22,4=562,5 \text{ кг}$$

В промышленном производстве для осуществления процесса воду и метан берут в отношении 2:1.

4. Рассчитаем количество поступающего водяного пара:

$$V=2 \cdot 1000=2000 \text{ м}^3$$

$$m=(2000 \cdot 18):22,4=1607,14 \text{ кг}$$

Не прореагировало водяного пара:

$$m(\text{H}_2 \text{ O})=1607,14-500=214,29 \text{ кг}$$

$$V(\text{H}_2 \text{ O})=2000-700=300 \text{ м}^3$$

5. Найдем количество азота:

$$V=(1000 \cdot 2):98 = 20,41 \text{ м}^3$$

$$m=(20,41 \cdot 28):22,4=25,51 \text{ кг}$$

6. Найдем количество образовавшегося в ходе реакции СО:

$$m=(500 \cdot 28):16=875 \text{ кг}$$

$$V(\text{CO})=(875 \cdot 22,4):28=700 \text{ м}^3$$

7. Найдем количество образовавшегося водорода:

$$V(\text{H}_2)=(187,5 \cdot 22,4):2=2100 \text{ м}^3$$

$$m(\text{H}_2)=(500 \cdot 3 \cdot 2):16=187,5 \text{ кг}$$

Материальный баланс прихода приведен в таблице 18.

Таблица 18 - Материальный баланс прихода

Исходное вещество	М, кг	V, м <sup>3</sup>
CH <sub>4</sub>	714,29	1000
N <sub>2</sub>	25,51	20,41
H <sub>2</sub> O	1607,14	2000
CO	875	700
H <sub>2</sub>	187,5	2100
Итого	2346,94	3020,41

Материальный баланс приведен в таблице 19.

Таблица 19 - Материальный баланс расхода

Продукт	М, кг	V, м <sup>3</sup>
CH <sub>4</sub>	214,29	300
N <sub>2</sub>	25,51	20,41
H <sub>2</sub> O	1044,64	1300
Итого	2346,94	4420,41

Составим энергетический баланс:

1. Найдем тепло, поступающее с веществами:

$$Q = C_p T \cdot (m:M) \quad (45)$$

где T- температура на входе

Cp- теплоемкость

$$Q(\text{CH}_4) = (714,29:16) \cdot (14,32 + 0,07466 \cdot 378 - 0,0001743 \cdot 378 \cdot 378) \cdot 378 = 675865 \text{ Дж}$$

$$Q(\text{N}_2) = (25,51:28) \cdot (27,88 + 0,00427 \cdot 378) \cdot 378 = 10157,3 \text{ Дж}$$

$$Q(\text{H}_2 \text{ O}) = (1607,14:18) \cdot (30 + 0,01071 \cdot 378 + 3300 \cdot 378) \cdot 378 = 1156926 \text{ Дж}$$

Реакция конверсии водяным паром сильно эндотермична, поэтому необходимо подогревать исходную смесь.

2. Найдем тепло веществ на выходе из реактора:

$$Q(\text{CH}_4) = (214,29:16) \cdot (14,32 + 0,07466 \cdot 1173 - 0,00173 \cdot 1173 \cdot 1173) \cdot 1173 = 1224035 \text{ Дж}$$

$$Q(\text{N}_2) = (25,51:28) \cdot (27,88 + 0,00427 \cdot 1173) \cdot 1173 = 35147,7 \text{ Дж}$$

$$Q(\text{H}_2 \text{ O}) = (1044,64:18) \cdot (30 + 0,01071 \cdot 378 + 3300 \cdot 378) \cdot 378 = 1156926 \text{ Дж}$$

$$Q_{\text{CO}} = (875:289) \cdot (28,41 + 0,0041 \cdot 1173 - 4600 \cdot 1173^2) \cdot 1173 = 1216469 \text{ Дж}$$

$$Q_{\text{H}_2} = (187,5:2) \cdot (27,28 + 0,00326 \cdot 1173 + 5000 \cdot 1173) \cdot 1173 = 3420865 \text{ Дж}$$

Энергетический баланс прихода приведен в таблице 20.

Таблица 20 - Энергетический баланс Приход

Компонент	Значение компонента	Процентное соотношение
Q(CH <sub>4</sub> )	675,87	4
Q(N <sub>2</sub> )	10,16	0.06
Q(H <sub>2</sub> O)	1156,9	6,87
Q <sub>подв</sub>	15029,6	89,07
Q(H <sub>2</sub> )	3420,87	20,24
Q <sub>хр</sub>	6515,8	38,62
Итого	16872,53 Дж	100%

Энергетический баланс расхода приведен в таблице 21.



Таблица 21 - Энергетический баланс Расход

Компонент	Значение компонента	Процентное соотношение
Q(CH <sub>4</sub> )	1224,04	7,2
Q(N <sub>2</sub> )	35,15	0,2
Q(H <sub>2</sub> O)	4460,2	26,4
Q <sub>co</sub>	1216,5	7,23
Итого	16872,56 Дж	100 %

Требования к механическим свойствам реакционных труб приведены в таблице 22.

Таблица 22 - Реакционные трубы

Технические характеристики	Значение
Предел текучести, R <sub>po</sub>	31,0 МПа
Предел прочности, 2R <sub>m</sub>	62,4 МПа
Удлинение, A <sub>5</sub>	21,3 %
Сужение, Z	19,0 %

Требования к механическим свойствам труб стояков приведены в таблице 23.

Таблица 23 - Трубы стояков

Технические характеристики	Значение
Предел текучести, R <sub>po</sub>	29,8 МПа
Предел прочности, 2R <sub>m</sub>	51,9 МПа
Удлинение, A <sub>5</sub>	10,5 %
Сужение, Z	9,8 %

Требования к трубам парового риформинга:

1. Безопасная и надежная работа труб печи без аварий;

2. Расчетный срок службы труб не менее 100000 часов;
3. Устойчивость труб к смене тепловых циклов (нагрев – охлаждение).

Требования к сплавам труб печи парового риформинга:

1. Высокое сопротивление ползучести металла;
2. Высокая остаточная пластичность металла;
3. Хорошая свариваемость металла;
4. Надежная работа при высоких давлениях и температурах.

4.1 Трубы из НЖ стали:

1. Очень низкое содержание углерода, н/б 0,05%;
2. Невозможно обеспечить требуемую микроструктуру сплава с необходимым пределом ползучести.

Трубы из НЖ стали для печей парового риформинга применять нельзя.

4.2 Трубы из специальных жаропрочных сплавов:

1. Высокое содержание углерода – 0.4%;
2. Специальные легирующие микродобавки: Nb; Zr; Ti; Ta; Hf;
3. Получение специальных жаропрочных сплавов с содержанием карбидов и высоким пределом ползучести

4.3 Основные лидеры в производстве жаропрочных труб для печей нефте- и газохимии: MANOIR INDUSTRIES, KUBOTA, SCHMIDT + CLEMENS, MBNS [44].

4.4 Производители новых жаропрочных труб для печей парового риформинга приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Применение сплавов при производстве труб печи

Производители труб	Новый сплав	Расчетный ресурс работы
MANOIR INDUSTRIES	XMR	216000 час.
KUBOTA	KHP 35 CT	100000 час.
SCHMIDT + CIEMENS	G4852 Micro	100000 час.
MBNS	MBS 80	100000 час.

4.5 Основные причины повреждения труб радиации печей парового риформинга:

1. Длительная работа при критических температурах металла более 950°C;
2. Частые тепловые смены (нагрев – охлаждение);
3. Резкое снижение остаточного ресурса работы труб радиации из – за:
  - а) потери пластичности металла труб; б) наступление предела ползучести сплава и появления сквозных трещин.

4.6 Специальные термины для жаропрочных сплавов приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Специальные требования для жаропрочных сплавов труб печей

Механические свойства металлов	Свойства жаропрочных сплавов	Химический состав сплавов
Деформация	Ползучесть	Никель Ni
Напряжение	Пластичность	Хром Cr
Прочность	Жаропрочность	Ниобий Nb
Вязкость	Длительная прочность	Титан Ti
Твердость	Легирование	Цирконий Zr
Выносливость	Коррозионная стойкость	Тантал Ta
Износостойкость	Остаточная усталость	Молибден Mo и Кобальт Co
Ползучесть	Свариваемость	Вольфрам W и Гафний Hf

Ниже в таблице 26 приведены сравнительные характеристики основных параметров печи и представлен выбор производителей реакционных труб.

Таблица 26 - Сравнительная таблица компаний поставщиков реакционных труб агрегатов аммиака

Основные параметры печи	Компания поставщик	Примечание
1. Перепад давления печи (кгс/см <sup>2</sup> ) – не более 5,0 2. Давление на входе в печь (кгс/см <sup>2</sup> ) – не более 37,0 3. Температура газа на выходе (°C) – не более 830 4. Концентрация метана в газе после печи (%) – 9-12 5. Соотношение пар:газ – 3,4-3,6:1 6. Разряжение в радиантной зоне (- 5 – 12 мм.вод.ст.)	Kubota [45]	1. Причина замены реакционных труб печи первичного риформинга: выявление повреждений, а также то, что скорость деградации металла увеличивается по мере накопления развивающихся дефектов. Учитывая накопленный опыт по определению остаточного ресурса и предельного состояния металла реакционных труб печей риформинга, а также изменение технологии изготовления и химического состава реакционных труб, ситуация с развитием трещин ползучести при почти полном отсутствии пластической деформации является наиболее трудно прогнозируемой. 2. Выбор технических параметров труб: а) перспектива увеличение производительности агрегата по продукционному аммиаку; б) снижение перепада давлений на реакционных трубах; в) увеличение времени пробегга катализатора.
	Schmidt+Clemens	3. Выбор поставщика обусловлен опытом проведения монтажных работ и последующего ввода в эксплуатацию реакционных труб аналогичными агрегатами аммиака АМ-70. 4. Относительно Schmidt+Clemens имеется информация о проблемах с растрескиванием труб в зоне верхней пробки (брак литья)
	ООО"Реакционные трубы"	
	Monoir	

Выбор таких параметров труб, как диаметр внутренний - 92 мм и толщина стенки - 11 мм, обусловлен:

- перспективой увеличения производительности агрегата по производственному аммиаку;
- снижением перепада давлений на реакционных трубах;
- увеличением времени пробега катализатора.

При проведении анализа предложений и опыта внедрения на агрегатах аммиака Ам-70, Ам-76 таких поставщиков реакционных труб, как Kubota, Schmidt+Clemens, ООО «Реакционные трубы», Monoir можно сделать следующие выводы:

1. Kubota.

Трубы компании Kubota в настоящее время эксплуатируют преобладающее количество установок аммиака Ам-70, Ам-76 в России. В этой сфере можно отметить отсутствие отрицательных отзывов со стороны технических специалистов агрегатов аммиака как по качеству, срокам проведения работ, так и по вводу труб в эксплуатацию.

2. Schmidt+Clemens.

Трубы компании Schmidt+Clemens в настоящее время применяются на меньшем количестве установок Ам-70, Ам-76 в России относительно труб компании Kubota. На тех агрегатах аммиака, где установлены трубы компании Schmidt+Clemens технические специалисты высказывают отрицательные отзывы касательно качества проведения ремонта и появления дефектов после запуска печи в работу.

3. ООО «Реакционные трубы» (ТОАЗ): отсутствие широкого применения на агрегатах аммиака (приступили к установке труб непосредственно на предприятии ТОАЗ).

4. Monoir: в настоящее время наблюдается потеря российского рынка данной компанией, то есть фактически отсутствие применения в текущий период труб компании Monoir на агрегатах аммиака Ам-70, Ам-76 в России.

Трубы компании Monoir (Китай) эксплуатирующиеся на ООО «Линде Азот Тольятти» с 2017 года также имели дефекты в процессе монтажа.

Из выше изложенного и по факту эксплуатации выбираем Kubota.

Расчет диаметра змеевика, используя следующие параметры:

$$G_c=50000 \text{ т/ч}; t_{cp}=780^0 \text{ C}; n=2; W= 12\text{м/с}.$$

Объемный расход нагреваемого продукта рассчитываем по формуле:

$$V = \frac{G_c \cdot 1000}{24 \cdot 3600 \cdot P_t} \quad (46)$$

где  $G_c$  – производительность печи по сырью, т/ч;

$P_t$  – плотность продукта при средней температуре, кг/м<sup>3</sup>.

$$P_t = (p_4^{20} - a \cdot (t_{cp} - 20)) \cdot 1000 = (0,9 - 0,00064 \cdot (780 - 20)) \cdot 1000 = 413,6$$

где  $a$  – температурная поправка,  $a=0,00064$

$p_4^{20}$  – относительная плотность,  $p_4^{20}=0,9$

Подставляя данные значения, получим:

$$V = \frac{50000 \cdot 1000}{24 \cdot 3600 \cdot 413,6} = 1,399 \text{ м}^3/\text{с}$$

Площадь поперечного сечения змеевика определяется уравнением:

$$S = \frac{V}{n \cdot W} \quad (47)$$

где  $n$  – число потоков

$W$  – допустимая линейная скорость продукта, м/с

Из этого уравнения находим:

$$D_{вн} = \sqrt{\frac{4 \cdot V}{n \cdot W \cdot \pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 1,3991869}{12 \cdot 3,14 \cdot 2}} = 0,2725 \text{ м.}$$

D<sub>вн</sub>-расчетный внутренний диаметр трубы, м.

Стандартные значения приведены в таблице 27, из которых выбираем диаметр трубы змеевика, м.

Таблица 27 – Диаметр стандартных значений змеевика

Диаметр трубы, мм	57	76	89	102	108	114	127	152	159	219	273	326
Толщина стенки, мм	4	5	8	8	8	8	8	8	10	10	10	10

### **3.2 Сравнительный анализ каталитических систем парового риформинга**

Проектная мощность 410000 тонн аммиака в год или 1360 тонн аммиака в сутки. В 1978г. ГИАП был выполнен проект по увеличению мощности до 450 000 тонн аммиака в год за счет увеличения межремонтного пробега, который был частично внедрен в 1986г. В 1986г. по проекту ГИАП были проведены работы по стабилизации работы агрегатов аммиака, в результате чего увеличен межремонтный пробег до 331 суток или 7937 часов. В 1996г. по контракту с фирмой «Ammonia Casale» [40] проведена реконструкция колонны синтеза аммиака с установкой дополнительного подогревателя питательной воды. В результате давление в блоке синтеза аммиака было снижено с 32 МПа до 28 МПа, а производительность возросла

с 1360 т/сутки до 1450 т/сутки или 480000 тонн в год. Количество времени работы в году 300 суток или 7200 час.

С 2009 г. подача природного газа на технологию осуществляется из пункта замера и регулирования газа (ПЗРГ) по газопроводу высокого давления ГП-55 с выводом в 2010 г. в резерв компрессора природного газа поз. 403.

В 2010 г. по проекту фирмы «Uhde» проведена реконструкция агрегата с увеличением проектной мощности до 1800 т/сутки или 600 000 тонн в год при работе 333 суток или 8000 час. Метод производства аммиака основан на получении технологического газа для синтеза аммиака путем паровой конверсии природного газа в трубчатой печи с последующей паровоздушной конверсией остаточного метана в шахтном конверторе, конверсией окиси углерода, очисткой конвертированного газа от двуокиси углерода раствором активированного метилдиэтанолamina (аМДЭА), гидрированием (метанированием) остаточного содержания окиси и двуокиси углерода, компремированием синтез газа. Синтез аммиака протекает на промотированном железном катализаторе при среднем давлении (18,0-22,0) Мпа. Исходным сырьем для производства аммиака является природный газ. Трубчатая печь состоит из радиационной и конвективной секций. В радиационной секции размещены 504 реакционные трубы, заполненные катализатором. Вместимость никелевого катализатора 30 м<sup>3</sup>. Трубы расположены вертикально в 12 рядов. Каждый ряд состоит из трех секций:

- средняя секция из 12 труб с подъемным стояком;
- левая секция из 15 труб;
- правая секция из 15 труб;
- реакционные трубы: D=106/82 мм, L = 10,921 м, n = 504 шт.;
- подъемные трубы: D = 132/91,2 мм, L = 9,45 м, n = 12 шт.

После трубчатой печи конвертированная парогазовая смесь по передаточному коллектору поступает в конвертор метана 2-й ступени поз. 110.



### 3.2.1 Характеристика среды на входе в реакционные трубы

Парогазовая смесь на входе в реакционные трубы трубчатой печи:

- Температура парогазовой смеси не более 520° С.
- Избыточное давление парогазовой смеси не более 3,7МПа.

Состав газа по материальному балансу на выработку аммиака из расчета 1800т/сутки приведен в таблице 28.

Таблица 28 - Состав газа

Наименование компонента	Единица измерения	Значение
CH <sub>4</sub>	моль, %	95,85
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	моль, %	0,56
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	моль, %	0,27
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	моль, %	0,04
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	моль, %	0,04
CO	моль, %	0
CO <sub>2</sub>	моль, %	0,01
Ar	моль, %	0,07
H <sub>2</sub>	моль, %	1,72
N <sub>2</sub>	моль, %	1,44
Общая сера	ppm	0
O <sub>2</sub>	моль, %	0
Природный газ на технологию в трубчатую печь (количество сухого газа)	м <sup>3</sup> /час	48668,48
Пар технологический на смешение с газом на технологию в трубчатую печь	кг/час	134294

### 3.2.2 Характеристика среды на выходе реакционных труб

Конвертированный газ на выходе из реакционных труб и входе в передаточный коллектор трубчатой печи:

- Температура конвертированного газа не более 865° С.

– Избыточное давление конвертированного газа не более 3,5 МПа.

Состав газа по материальному балансу на выработку аммиака из расчета 1800т/сутки приведен в таблице 29.

Таблица 29 - Состав газа

Наименование компонента	Единица измерения	Значение
CH <sub>4</sub>	моль, %	12,32
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	моль, %	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	моль, %	0
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	моль, %	0
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	моль, %	0
CO	моль, %	8,50
CO <sub>2</sub>	моль, %	10,62
Ar	моль, %	0,02
H <sub>2</sub>	моль, %	68,08
N <sub>2</sub>	моль, %	0,46
Общая сера	ppm	0
O <sub>2</sub>	моль, %	0
Количество сухого газа	м <sup>3</sup> /час	151898,9
Общее количество газа	кг/час	169448

Радиационная секция:

- Разрежение в трубчатой печи минус 50÷120Па. (5÷12 мм.водн.ст.)
- Температура дымовых газов на выходе из радиационной зоны трубчатой печи поз.107. не более 1080 °С.

Конструкция печи риформинга поз.107 представлена в Приложении А рисунок А.1.

### **3.2.3 Характеристика промышленной площадки ПАО «Куйбышевозот»**

Сейсмичность – 6 баллов по шкале MSK-64 (по СП 14.13330.2014).

Климатические условия города Тольятти (по СП 131.13330.2012):

1. Температура воздуха:

- наиболее холодных суток (обеспеченностью 0,92) – минус 39°С;
  - средняя холодного периода (обеспеченностью 0,94) – минус 18°С;
- Абсолютные максимальные температуры – минус 43 плюс 39°С;

2. Среднемесячная относительная влажность воздуха:

- наиболее теплого месяца – 63%;
- наиболее холодного месяца – 84%.

3. Атмосферное барометрическое давление 995.

### **3.2.4 Реакционные трубы и комплектующие**

Рассмотрим разновидности реакционных труб.

1. Реакционные трубы с внутренним диаметром реакционной трубы на «горячей части» не менее 82 мм в комплекте с фланцами, заглушками, крепежом и прокладками для уплотнения труб в рабочем состоянии.

2. Подъемные стояки, сборные коллектора с арматурой, устанавливаемой на дренажных линиях сборных коллекторов. Сборные коллектора реакционных труб должны содержать дренажные штуцеры. Дренажный вентиль в комплекте с ответным фланцем, заглушкой, крепежом, прокладками – 13 комплектов.

3. Подвесная система с пружинными подвесками, пигтейли, коллектора подвода газа к реакционным трубам с бобышками для приварки пигтейлей.

4. Сварочные материалы, в том числе образцы свариваемых труб, подъемных стояков, сборных коллекторов для заварки контрольных образцов и аттестации технологий.

5. Реакционные трубы печи должны быть собраны в двенадцать рядов (арф). Каждый ряд должен состоять из трех секций: средней секции из 12 труб с подъемным стояком, левой секции из 15 труб и правой секции из 15 труб.

6. Реакционные трубы должны состоять не более чем из 3 патрубков: 2 патрубков на «горячей части» и патрубок на «холодной части». Патрубок на холодной части выполняется из сталей типа ХМ. Сварные швы должны находится на одной высоте.

7. Внутренний диаметр реакционных труб в «горячей части» должны быть не менее 82 мм. Материал 25Cr35NiNbTi или аналог [41] - [45].

### 3.2.5 Прогноз работы катализатора

Прогноз работы катализатора по остаточному метану приведен на рисунке 3.

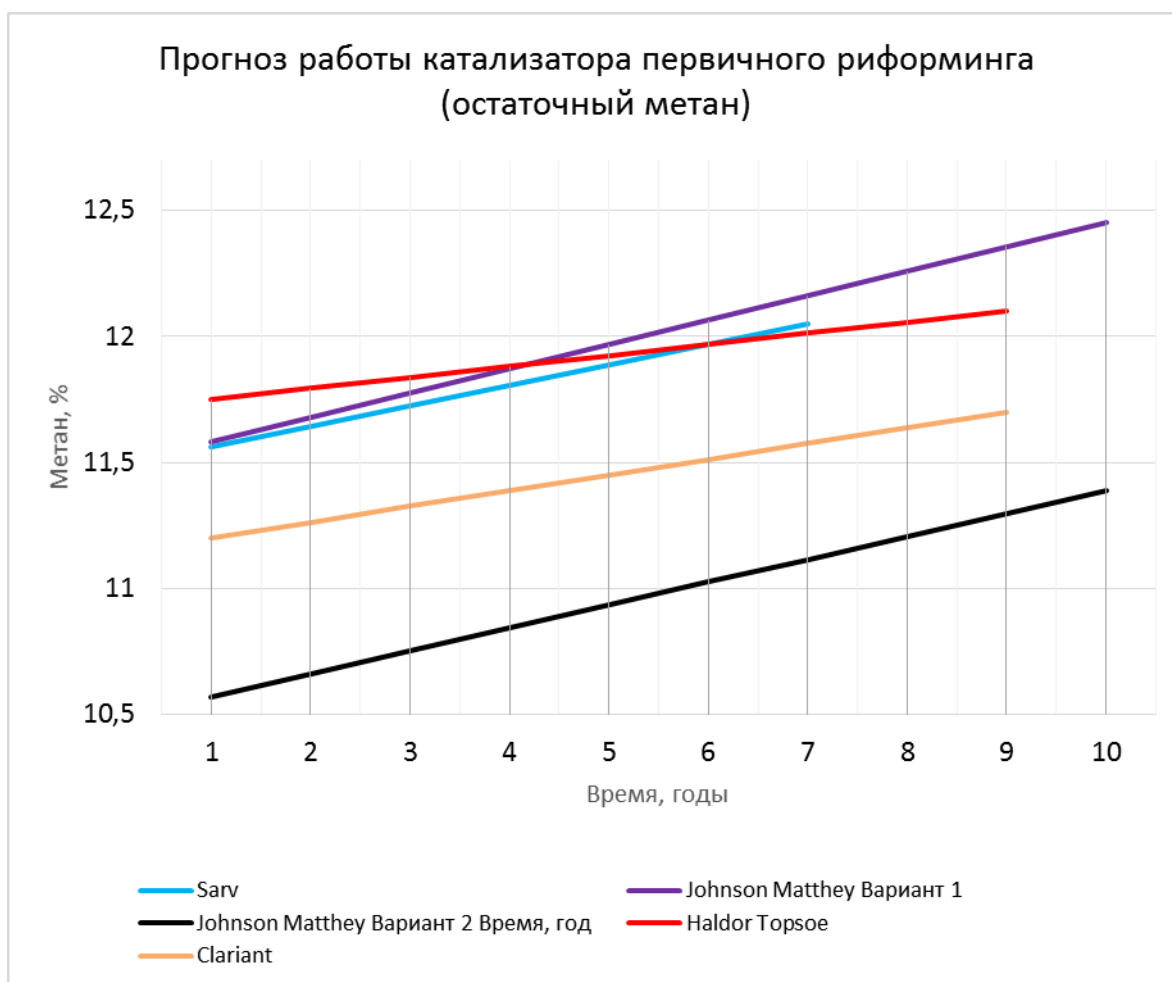


Рисунок 3 –Прогноз работы катализатора первичного риформинга

Прогноз работы катализатора по перепаду в печи первичного риформинга приведен на рисунке 4.

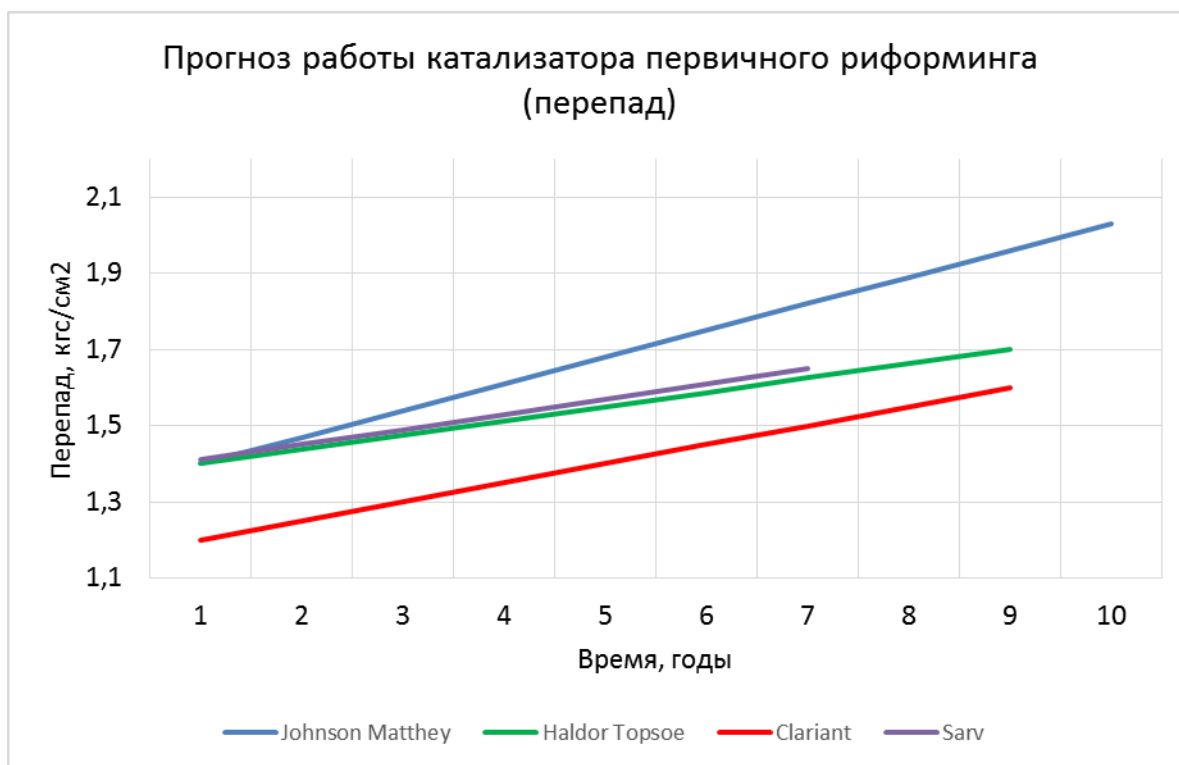


Рисунок 4 - Прогноз работы катализатора первичного риформинга (перепад)

В таблице 30 приведены сравнительные характеристики процентного соотношения метана от времени эксплуатации катализатора и в сравнении с производителями катализаторов.

В таблице 31 приведен прогноз перепада печи в зависимости от времени эксплуатации катализатора.

Таблица 30 - Сравнительные характеристики

Johnson Matthey				Haldor Topsoe		Clariant	
Вариант 1		Вариант 2					
Метан, %	Время, год	Метан, %	Время, год	Метан, %	Время, год	Метан, %	Время, год
11,58	0	10,57	0	11,75	0	11,2	0
11,68	1	10,66	1	11,79	1	11,26	1
11,77	2	10,75	2	11,84	2	11,33	2
11,87	3	10,84	3	11,88	3	11,39	3
11,97	4	10,93	4	11,93	4	11,45	4
12,07	5	1,03	5	11,97	5	11,51	5
12,16	6	11,12	6	12,01	6	11,58	6
12,26	7	11,21	7	12,06	7	11,64	7
12,36	8	11,30	8	12,10	8	11,70	8
12,45	9	11,39	9	-	-	-	-
12,55	10	11,48	10	-	-	-	-

Таблица 31 – Сравнительные характеристики

Johnson Matthey		Haldor Topsoe		Clariant		Sarv	
Метан, %	Время, год	Перепад	Время, год	Перепад	Время, год	Перепад	Время, год
11,4	0	1,4	0	1,2	0	1,4	0
11,5	1	1,4	1	1,3	1	1,5	1
11,5	2	1,5	2	1,3	2	1,5	2
11,6	3	1,5	3	1,4	3	1,5	3
11,7	4	1,6	4	1,4	4	1,6	4
11,8	5	1,6	5	1,5	5	1,6	5
11,8	6	1,6	6	1,5	6	1,7	6
11,9	7	1,7	7	1,6	7	-	-
21,0	8	1,7	8	1,6	8	-	-
21,0	9	-	-	-	-	-	-
21,1	10	-	-	-	-	-	-

### 3.3 Расчет материального баланса печи риформинга

«Составить материальный баланс трубчатого конвертора метана для конверсии природного газа по следующим данным: » [20, с.54]

1. годовая производительность агрегата по аммиаку  $M=540000\text{т}$ ;
2. годовой фонд рабочего времени  $Z=7200\text{ч}$ ;
3. расход природного газа  $1060\text{м}^3$  на 1 т аммиака;
4. давление процесса конверсии  $2,0\text{ МПа}$ ;
5. температура на выходе из зоны катализа  $780^\circ\text{C}$ ;
6. объемное отношение водяной пар : природный газ  $3:1$ ;
7. степень конверсии метана  $0,83$ ;
8. состав природного газа:  $\text{CH}_4-97,9$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4-0,6$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8-0,2$ ;  $\text{C}_4\text{H}_{10}-0,1$ ;  $\text{N}_2-0,8$ ;  $\text{CO}_2-0,4$ » [16, с 54].

Часовая производительность агрегата по аммиаку:  $g = 75\text{ т/ч}$

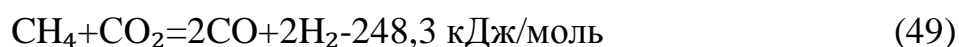
«Расходуется природного газа:  $V=g \cdot 947=75 \cdot 947=71025\text{ м}^3/\text{ч}$

Расчет состава природного газа приведен в таблице 32» [20, с55].

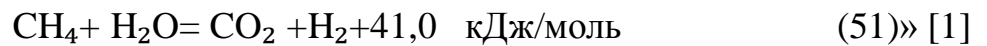
Таблица 32 – Состав природного газа

Компонент	Содержание, %	Расход, $\text{м}^3/\text{ч}$
$\text{CH}_4$	97,9	69533,475
$\text{C}_2\text{H}_4$	0,6	426,15
$\text{C}_3\text{H}_8$	0,2	142,05
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	0,1	71,025
$\text{N}_2$	0,8	568,2
$\text{CO}_2$	0,4	284,1
всего	100	71025

«Основные реакции:







«Соотношение  $\text{CO}:\text{CO}_2$  в конвертированном газе можно принять отвечающим равновесию реакции (53) при температуре газа на выходе из конвертора, т.е. при  $860^\circ\text{C}$  давлении 2МПа, поскольку: » [8, с 12]

- 1) равновесие этой реакции достигается быстрее, чем других (49)-(51);
- 2) равновесие других реакций при этой температуре в значительно большей степени сдвинуто в сторону продуктов реакции» [20, с 55]. «Значение константы равновесия этой реакции при  $780^\circ\text{C}$  равно 0,78» [20, с55].

Решение:

«Конверсия метана природного газа - метод производства водорода и азотоводородной смеси при синтезе аммиака. Это взаимодействие метана природного газа с водяным паром,  $\text{CO}_2$  и кислородом осуществляется чаще всего каталитически, в трубных или шахтных конверторах. Реакции (50) и (51) эндотермические и процесс конверсии метана в целом происходит с поглощением теплоты» [16, с54].

«Необходимая теплота подводится в конвертор путем сжигания части природного газа до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также по реакции (52) и (53), идущим с выделением тепла. Одновременно с метаном конвертируется до  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  также высшие углеводороды, содержащиеся в природном газе:  $\text{C}_2\text{H}_6$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8$ ;  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ » [8, с12].

«Обозначим содержание компонентов в конвертированном газе (в  $\text{м}^3$ )-  $V_{\text{CO}_2}$ ,  $V_{\text{CO}}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $V_{\text{H}_2}$  »[16, с54].

«Определим объем непрореагировавших углеводородов в конвертированном газе:» [16, с54]

$$V_{\text{CH}_4} = (1 - 0,83) \cdot 71025 \cdot (0,979 + 2 \cdot 0,006 + 3 \cdot 0,002 + 4 \cdot 0,001) = 12086,32 \text{ м}^3$$

«Для определения состава конвертированного газа составим уравнения материального баланса по содержанию каждого из элементов в природном и конвертированном газе» [20, с55].

«1. Баланс по углероду:» [16, с 54]

$$V_{CH_4} + V_{CO_2} = V_{CO_2} + V_{CO} + V_{CH_4};$$

$$71025 \cdot 0,01 \cdot (97,9 + 2 \cdot 0,6 + 3 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,1 + 0,4) = V_{CO} + V_{CO_2} + 12086,32$$

Откуда:

$$V_{CO_2} = 59293,8 - V_{CO} \quad (52)$$

«2. Баланс по кислороду (с учетом того, что в исходной ПГС содержится  $V_{H_2O} = 71025 \cdot 3 = 213075$  м<sup>3</sup> водяного пара)» [16, с54].

$$\langle 0,5 \cdot V_{H_2O} + V_{CO_2} = V_{CO_2} + 0,5 \cdot V_{CO} + V_{H_2O} \quad (53)$$

Откуда:

$$V_{CO_2} + 0,5 \cdot V_{CO} + 0,5 \cdot V_{H_2O} = V_{CO} + V_{H_2O}$$

$$V_{CO_2} + 0,5 \cdot V_{CO} + 0,5 \cdot V_{H_2O} = 71025 \cdot 0,01 \cdot 0,4 + 0,58213075 = 106821,6 \text{» [29]}$$

$$V_{CO_2} + 0,5 \cdot V_{CO} + 0,5 \cdot V_{H_2O} = 106821,6$$

3. Баланс по водороду:

$$71025 \cdot 0,01 \cdot 0,4 + V_{H_2O} = V_{H_2} + 2 \cdot V_{CH_4} + V_{H_2O};$$

$$71025 \cdot 0,01 \cdot (2 \cdot 97,9 + 3 \cdot 0,6 + 4 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,1) + 213075 = V_{H_2} + 12086,32 + V_{H_2O};$$

Откуда

$$\langle V_{H_2} = 342257,4 - V_{H_2O}. \quad (54) \text{» [16]}$$

«Поскольку соотношение между CO и CO<sub>2</sub> в конечном газе определяется условиями равновесия реакции, то можно записать:» [20, с55]

$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}} = 0,78 \quad (55)$$

«В этом случае  $K_p = K_c = K_n$  и можно выразить константу равновесия через объемы компонентов в одном и том же объеме конвертированного газа, полученном из 71025 м<sup>3</sup> исходного природного газа» [16, с 54].

«В уравнениях (54), (55) и (56) выразим объемы компонентов через  $V_{H_2O}$  и подставим эти выражения в уравнение (57) »[8, с12].

«Для этого подставим значение  $V_{CO_2}$  из(54) и (55) и получим:

$$V_{CO_2} = V_{H_2O} - 95055,6 \quad (56) \gg [16]$$

Подставляя в (56) значение  $V_{CO}$  из (59) получим:

$$V_{CO_2} = 154349,4 - V_{H_2O}$$

Подставляя в (59) вместо значений  $V_{CO_2}$ ,  $V_{CO}$ ,  $V_{H_2}$  их выражения через  $V_{H_2O}$  получим:

$$\frac{(154349,4 - V_{H_2O}) \cdot (342257,4 - V_{H_2O})}{(V_{H_2O} - 95055) \cdot V_{H_2O}} = 0,78$$

Решение уравнения (54):

$$V_{H_2O} - 154394,4 \cdot V_{H_2O} - 342257,4 \cdot V_{H_2O} + 52827220000,0 = 74143,37 \cdot V_{H_2} + 0,78 \cdot V_{H_2O}$$

$$V_{H_2O} = 217245,789$$

Находим содержание остальных компонентов в конвертированном газе:

$$V_{CO_2}=154349,4-217245,789=62896,389 \text{ м}^3$$

$$V_{CO}=217245,789-95055,6=122190,389 \text{ м}^3$$

$$V_{H_2}=342257,4-217245,789=125011,611 \text{ м}^3$$

«Прореагировало водяного пара  $125011,611-217245,789=92234,178 \text{ м}^3$ . Состав газа после конверсии приведен в таблице 33» [16, с 54].

Таблица 33 - Состав конвертированного газа

Компонент	Влажный газ	Влажный газ	Сухой газ	Сухой газ
	м <sup>3</sup> /ч	%(об)	м <sup>3</sup> /ч	%(об)
CH <sub>4</sub>	12086,32	3,10	12086,32	4,504
H <sub>2</sub>	125011,611	50,35	125011,611	73,189
CO	122190,189	9,92	122190,189	14,425
CO <sub>2</sub>	62896,389	5,28	62896,389	7,671
N <sub>2</sub>	568,2	0,15	568,2	0,212
H <sub>2</sub> O	217245,789	31,20	-	-
ИТОГО	539998,498	100,00	322752,709	100,00

«Для уточнения степени конверсии метана рассчитываем константу равновесия реакции при 780 С. Определяем парциальное давление (в Мпа) компонентов смеси по формуле:» [16, с 54]

$$\langle p_i = P \cdot \phi_i \quad (57) \rangle [30]$$

$$P_{CH_4} = 0,062$$

$$P_{H_2O} = 0,624$$

$$P_{CO} = 0,1982$$

$$P_{H_2} = 1,007$$

Константа равновесия реакции составит:

$$K_p = 523,67$$

Принимая температуру в зоне контакта:

$$t = t - 25 = 780 - 25 = 755 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Рассчитанное значение константы равновесия достаточно близко к справочному (погрешность 0,08%), следовательно, степень конверсии метана 0,83 приняли верно.

«По этим данным составим материальный баланс конвертора метана (таблица 34)» [8, с12].

Таблица 34 - Материальный баланс конвертора метана

Исходные вещества	м³/ч	кг/с	Продукты реакции	м³/ч	кг/с
Природный газ, в т. ч.:71025			Сухой конвертированный газ, в т. ч.:322752,709		
CH <sub>4</sub>	69533,475	91,51	CH <sub>4</sub>	12086,32	15,91
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	426,15	1,05	H <sub>2</sub>	125011,611	32,48
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	142,05	0,51	CO	122190,189	88,95
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	71,025	0,34	CO <sub>2</sub>	62896,389	74,32
N <sub>2</sub>	568,2	1,31	N <sub>2</sub>	568,2	1,31
CO <sub>2</sub>	284,1	1,03	-	-	-
Водяной пар	125011,611	297,05	Водяной пар	217245,789	179,83
итого	267062,061	392,8	итого	539998,498	392,8

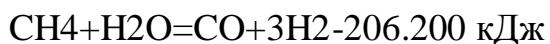
«Функционал составит: » [20]

$$f = \frac{V_{H_2} - V_{CO}}{V_{CO} + V_{CO_2}} = \frac{125011,611 - 122190,189}{122190,189 + 62896,389} = 0,16$$

что соответствует оптимальному технологическому режиму.

### 3.4 Расчет энергетического баланса

«Составить тепловой баланс каталитической конверсии метана. Расчет ведем на 1000 м³ водорода. Потери теплоты примем 6% от прихода тепла. Расчет ведем по реакции: » [8]



«Исходные данные:

$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}=1:3$ ;

Температура поступающих в реактор реагентов  $370\text{ }^\circ\text{C}$ ;

Температура в зоне реакции  $780\text{ }^\circ\text{C}$ » [16].

Расчет теплоемкости реагентов приведен в таблице 35.

Таблица 35 - Теплоемкость в кДж/(к\*моль)

Реагент	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$
$370^\circ\text{C}$	36,72	33,29	28,97	29,10
$780^\circ\text{C}$	-	38,14	31,36	29,90

Решение:

«В соответствии с условиями задачи на  $1000\text{ м}^3$  водорода объем исходных и полученных продуктов будет составлять:» [43]

Основные компоненты реакции приведены в таблице 36.

Таблица 36 - Основные компоненты реакции

Приход	Приход	Расход	Расход
Исходное вещество	$\text{м}^3$	продукт	$\text{м}^3$
$\text{CH}_4$	250	$\text{CO}$	250
$\text{H}_2\text{O}$	750	$\text{H}_2\text{O}$	251
-	-	$\text{H}_2$	1000
Итого	1000	Итого	1501

«Приход теплоты:» [44]

$$Q_{\text{физCH}_4}=(251/22,4)\cdot 36,72\cdot 370=152240\text{кДж}$$

$$Q_{\text{физH}_2\text{O}}=(750/22,4)\cdot 33,29\cdot 370=412410\text{кДж}$$

$$Q_{\text{физ}}=152240+412410=564650\text{кДж}$$

«Расход теплоты:

Теплота, уносимая продуктами реакции из реактора при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ » [20].

$$Q_{CO}=(250/22,4) \cdot 37,36 \cdot 780=325232 \text{ кДж}$$

$$Q_{H_2}=(1000/22,4) \cdot 29,90 \cdot 780=1041161 \text{ кДж}$$

$$Q_{H_2O}=(251/22,4) \cdot 38,14 \cdot 780=333350 \text{ кДж}$$

$$\Sigma \text{ физ. ун} = 325232 + 1041161 + 333350 = 1699743 \text{ кДж}$$

$$Q_p=(250/22,4) \cdot 206200=2301339 \text{ кДж}$$

$$\text{Всего: } 4001082 \text{ кДж}$$

$$Q_{п} = 564650 \cdot 0,06 = 33879 \text{ кДж}$$

Тепловой баланс конверсии метана приведен в таблице 37.

Таблица 37 - Тепловой баланс конверсии метана

Приход	кДж	Расход	кДж
Q H <sub>2</sub> O	412410	Q CO	325232
Q CH <sub>4</sub>	152240	Q H <sub>2</sub>	1041161
-	-	Q H <sub>2</sub> O	333350
-	-	Q <sub>п</sub>	33879
-	-	Q <sub>р</sub>	2301339
Итого	564650	Итого	4034961

$$\Delta Q = 4034961 - 564650 = 3470311 \text{ кДж}$$

«Подвод теплоты в зону реакции осуществляется за счет сжигания части метана природного газа (98% метана и 2% азота):» [45]



«Для покрытия образовавшегося дефицита теплоты  $\Delta Q$  необходимо сжечь метана:  $3470311/890950=3,90$  к/моль или  $3,90 \cdot 22,4=87\text{М}^3$  CH<sub>4</sub>, т.е. 89 м<sup>3</sup> природного газа» [16].

### 3.5 Расчет потерь напора печи

«Потеря напора в змеевике печи связано непосредственно со скоростью движения продукта в трубках печи. Скорость движения в трубках печи имеет большое значение, поскольку с увеличением ее возрастает коэффициент теплообмена к продукту, уменьшается время пребывания последнего в трубках и, следовательно, уменьшается опасность кокс образования и разложения. В связи с этим гидравлический расчет змеевика является важным звеном в расчете трубчатой печи и, в конечном счете, определяет выбор диаметра труб и числа потоков»[49].

$$\Delta P = \lambda \frac{L_{\text{экв}} \cdot U^2 c}{d_{\text{вн}} \cdot 2\rho} \quad (58)$$

«где  $\Delta P$  – потеря напора на рассчитываемом участке, Па»[48];

« $\lambda$  – коэффициент гидравлического сопротивления, определяется по таблице 38, в зависимости от среднего диаметра труб» [48];

« $L_{\text{экв}}$  – эквивалентная длина потока, м» [48];

« $d_{\text{вн}}$  – внутренний диаметр труб, м» [49];

« $Uc$  – массовая скорость продукта в трубках, кг/(м<sup>2</sup>с)» [46];

« $\rho$  – плотность продукта при средней температуре участка, кг/м<sup>3</sup>» [16, с54].

Таблица 38 - Значение коэффициента гидравлического сопротивления

Технические данные	Значения					
	63	76	89	101	127	152
d, мм	63	76	89	101	127	152
$\lambda$	0,035	0,043	0,033	0,032	0,031	0,030



«Эквивалентная длина змеевика вычисляется как сумма длин труб и эквивалентной длины двойников:» [47]

$$\langle L_{\text{экв}} = n L_{\text{mp}} + (n-1) \cdot \Psi \cdot d_{\text{вн}} \quad (59) \rangle [16]$$

«где  $n$  – число труб в одном потоке» [16, с54];

« $L_{\text{mp}}$  – полная длина трубы, м» [16, с54];

« $\Psi$ - коэффициент определяемый по таблице 39» [47].

Таблица 39 – Значение коэффициента  $\Psi$  уравнения

Конструкция двойника	Значение коэффициента $\Psi$
Двойник с резким поворотом и итеральным внутренним изменением потока	100
Двойник с резким поворотом потока	50-60
Двойник с плавным поворотом потока	30
Калач с радиусом $R$ более 4 $d_{\text{вн}}$	15

Рассчитаем эквивалентную длину для старых реакционных труб:

$$L_{\text{mp}} = 10,666 \text{ м}$$

$$d_{\text{вн}} = 0,082 \text{ м}$$

$$L_{\text{экв}} = 504 \cdot 10,664 + 503 \cdot 30 \cdot 0,082 = 6612,036 \text{ м}$$

Рассчитаем эквивалентную длину для новых реакционных труб:

$$L_{\text{mp}} = 10,666 \text{ м}$$

$$d_{\text{вн}} = 0,092 \text{ м}$$

$$L_{\text{экв}} = 504 \cdot 10,664 + 503 \cdot 30 \cdot 0,092 = 6762,936 \text{ м}$$

Расчет плотности газа подаваемого в печь риформинга:

$$p = p_0 \frac{T_0 \cdot P}{T \cdot P_0} \quad (60)$$

«где  $p$  – плотность газа,  $\text{кг}/\text{м}^3$ » [16, с 54];

« $\rho_0$  – плотность газа при нормальных условиях, кг/м<sup>3</sup>»[16, с 54];

« $T_0$  - температура при нормальных условиях, К»[16, с 54];

$T$  – температура подаваемого газа, К;

$P_0$  - давление при нормальных условиях, кгс/см<sup>2</sup>;

$P$  – рабочее давление, кгс/см<sup>2</sup>.

Подставляем данные значения:

$$\rho = \frac{16 \cdot 273 \cdot 33}{22,4 \cdot (800 + 273) \cdot 1} = 6 \text{ кг/м}^3$$

$$U_c = \frac{p \cdot V}{1000} \quad (61)$$

Находим объем катализатора:

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot l_0 \cdot n \quad (62)$$

где  $l_0$  - длина облучаемой части, м;

$n$  – количество реакционных труб, шт.

Находим объем со старыми реакционными трубами:

$$V = \frac{3,14}{4} \cdot 0,082^2 \cdot 9,85 \cdot 540 = 28,075 \text{ м}^3$$

$$U_c = \frac{6 \cdot 28,075}{1000} = 0,16845 \text{ кг/мин}$$

Принимаем значение  $\lambda$  для старых реакционных труб из таблицы 40:

$$\lambda = 0,032$$

Подставляем значения и находим потерю напора:

$$\Delta P = 0,032 \cdot \frac{6612,036 \cdot 0,16845^2}{0,082 \cdot 2 \cdot 6} = 6,1 \text{ Па}$$

Находим объем с новыми реакционными трубами:

$$V = \frac{3,14}{4} \cdot 0,092^2 \cdot 9,92 \cdot 540 = 35,591 \text{ м}^3$$

$$U_c = \frac{6 \cdot 35,591}{1000} = 0,2135 \text{ кг/мин}$$

Принимаем значение  $\lambda$  для старых реакционных труб из таблицы 39:

$$\lambda = 0,031$$

Подставляем значения и находим потерю напора:

$$\Delta P = 0,031 \cdot \frac{6762,936 \cdot 0,2135^2}{0,092 \cdot 2 \cdot 6} = 8,656 \text{ Па}$$

Вывод с новыми реакционными трубами мы теряем напор  $\Delta P = 2,556$  Па.

Находим расчетную толщину стенки трубы:

$$tr = \frac{PD_B}{2\varphi[\sigma] + P} \quad (63)$$

Для нового диаметра реакционной трубы находим расчетную толщину стенки трубы:

$$tr = \frac{4,5 \cdot 92}{2 \cdot 0,6 \cdot 31 + 4,5} = 9,928 \text{ мм}$$

Для старого диаметра реакционной трубы находим расчетную толщину стенки трубы:

$$tr = \frac{4,5 \cdot 82}{2 \cdot 0,6 \cdot 31 + 4,5} = 8,85 \text{ мм}$$

Допустимое внутреннее давление находим по формуле:

$$[P] = \frac{2[\sigma] \cdot At \cdot \varphi(t-C)}{Dв - (t-C)} \quad (64)$$

где С – прибавка на коррозию, мм;

$\varphi$  – коэффициент прочности, для электросварных труб,  $\varphi = 0,6$ ;

Dв – внутренний диаметр, мм;

At – температурный коэффициент

$$\langle C = C_1 + C_2 \rangle [8, \text{с}12] \quad (65)$$

«где С1 – прибавка на коррозию и износ, принимаемая по нормам проектирования» [29, с54].

«С2 – технологическая прибавка, принимаемая равной минусовому отклонению стенки по стандартам и техническим условиям на элементы трубопроводов» [46].

$$C = 0,5 + 0,1 = 0,6 \text{ мм}$$

Для нового диаметра реакционной трубы допустимое внутреннее давление находим «Рисунок А.6»:

$$[P] = \frac{2 \cdot 31 \cdot 0,72 \cdot 0,6 \cdot (11 - 0,6)}{92 - (11 - 0,6)} = 3,41 \text{ Мпа}$$

Для старого диаметра реакционной трубы допустимое внутреннее давление находим «Рисунок А.7»:

$$[P]=\frac{2\cdot 31\cdot 0,72\cdot 0,6\cdot (11-0,6)}{82-(11-0,6)}=3,89 \text{ Мпа}$$

Из полученных данных фактическая толщина стенки трубы 11 мм, а это больше расчетной старой трубы 8,85 мм и расчетной новой 9,928 мм, но применение новой трубы позволяет нам увеличить производительность, делаем вывод о том, что замена труб допустима. Прочностным расчетом доказано, что новая труба выдержит условия эксплуатации, при этом обеспечит рост производительности.

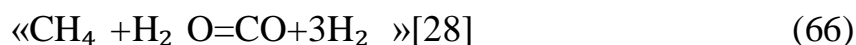
Определим объем водорода из метана после парового риформинга, данные возьмем из таблицы 32: 12086,32 м<sup>3</sup>. Так как степень превращения данной реакции не может быть 100 %, в конвертированном газе останутся инерты – метан, то этот процент вычтем сразу:

$$\frac{12086,32\cdot 3}{100}=362,59 \text{ м}^3$$

Вычтем полученный процент:

$$12086,32-362,59=11723,73 \text{ м}^3$$

«Находим объем водорода из данного объема метана по реакции:»[8]



Исходя из молей (1:3) водорода находим:

$$11723,73\cdot 3=35171,19 \text{ м}^3$$

Сложим значения полученных объемов водорода, взяв данные таблицы 32:

$$V=125011,611+35171,19=160182,801 \text{ м}^3$$

Найдем по данному объему выход аммиака по реакции:



Согласно данному уравнению находим выход:

$$(((160182,80 \cdot 2):3) \cdot 17):22,4 \cdot 24=1945,1 \text{ т/сут}$$

Получаем, что при такой же нагрузке по природному газу, на старых трубах получали 75 т/ч, а на новых получим:

$$1945,1:24=81,05 \text{ т/ч}$$

Произведенные расчеты показали, что толщина стенки реакционной трубы 9,928 мм соответствует конструктивным особенностям для данной печи риформинга и выдержат эксплуатационные условия. Выбираем увеличенный диаметр реакционных труб печи риформинга 92 мм и заменой катализатора, ожидаемый результат при такой же нагрузке по природному газу увеличение выработки продукционного аммиака 6,05 т/ч, следовательно, за сутки выработка аммиака агрегата АМ – 70 составит 1945,1 тонну.

## Заключение

В работе рассмотрено увеличение внутреннего диаметра реакционных труб первичного риформинга и этим мы добились большой объем катализатора печи, увеличили пропускную способность трубопровода. Парогазовая смесь распределяется по реакционным трубам, имеющим большой объем катализатора, благодаря этому увеличилась глубина конверсии метана. Уменьшение перепада давления в реакционной системе и увеличение глубины конверсии снижают энергозатраты при первичном и вторичном риформинге.

На данном этапе эксплуатации агрегата АМ – 70 соотношение пар: газ является лимитирующей нагрузкой по природному газу, внедрение новых реакционных труб увеличенного диаметра, приведет к увеличению расхода пара на соотношение, следовательно, можно увеличивать нагрузку по природному газу, что в конечном результате повлияет на ожидаемое увеличение выработки продукционного аммиака.

Выбираем увеличенный диаметр реакционных труб печи риформинга и заменой катализатора, ожидаемый результат при такой же нагрузке по природному газу увеличение выработки продукционного аммиака 6,05 т/ч.

В своей работе мы выдержали основной принцип, при реконструкции, которым является внесение минимальных изменений в существующие оборудование отделения риформинга, с достижением значительного роста производительности.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Афанасьев Н. Д. Процессы и аппараты химической технологии : лаб. практикум / Афанасьев Н.Д.; ТГУ ; каф. "Машины и аппараты хим. и пищевых производств и предприятий строит. материалов". - ТГУ. - Тольятти : ТГУ, 2007. 66 с.
2. Афанасьев Н. Д. Процессы и аппараты химической технологии : учеб.-метод. пособие по выполнению курсового проекта / Афанасьев Н.Д.; ТГУ ; каф. «Машины и аппараты химических и пищевых производств и предприятий строит. Материалов». - ТГУ. - Тольятти : ТГУ, 2007. 20 с.
3. Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем. М.: Химия, 1979. 176 с.
4. Буканин А.В. «Применение новых сплавов, повышение ресурса работы новых труб печей парового риформинга. Учебный центр ООО«Арсенал Групп». г.Санкт-Петербург.2017.
5. Бесков С.Д. Технохимические расчеты:/ С.Д. Бесков. – М.: Высшая школа, 1965.
6. Бахшиян Ц.А., Трубчатые печи с излучающими стенами топок. М., ГОСИНТИ, 1960.
7. Вакк Э.Г., Мальков А.В. “Производство аммиака”,2017. 130 с.
8. Гаврилюк А.Н., Дормешкин О.Б. Технология связанного азота и азотных удобрений. Практикум. Минск. 2018. 12 с.
9. Домашнев А.Д. «Конструирование и расчет химических аппаратов». Москва.: МАШГИЗ, 1961
10. Ильин А.П. Современные проблемы химической технологии неорганических веществ: учебное пособие / Ильин А.П., Ильин А.А.; - Иваново, 2011. 133 с.
11. Кокарека С.В., Мальчихина А.В. “Аммиак в атмосферном воздухе”,2016. 120 с.



12. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Химия, Теория и задачи –М:ОНИКС XXI ВЕК. 2003. 123 с.
13. Карпов К.А. Технологическое прогнозирование развития нефтегазохимического комплекса. 2017. 352-371 с.
14. Корпоративное издание ПАО “КуйбышевАзот” Призыв.
15. Либерман Е.Ю. “Катализаторы синтеза аммиака”: Определение активности –М. РХТУ,2002. 79 с.
16. Методические указания к курсу “Технохимические расчеты” / Курамшин А.И., Салин А.И. – Казань, 2012. 54 с.
17. Официальный сайт ПАО “КуйбышевАзот” <http://www.kuazot.ru>.
18. Органический синтез. Великородов А.В., 2016. 65 с.
19. Постоянный технологический регламент ТР-11-1 производства аммиака АМ-70.
20. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот. Москва, бюро НДТ. 2015. 54-57 с.
21. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов, технологии органических веществ и нефтепереработки : Химия 2014. 236 с.
22. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов/ Под ред. Лейбуш А.Г. М.: Химия, 1971. 288 с.
23. Разработка катализаторов паровой конверсии метана для повышения технико – экономических показателей трубчатой печи / Дульнев А.В., Обысов А.В., Соколов С.М.; // Газохимия, 2008. №3. 76-79 с.
24. Семенова В.П. Производство аммиака. – М.:Химия,1985. 306 с.
25. Справочник химика, I том, Л.: Химия, 1966.
26. Справочник азотчика. Издание №2, переработанное. Под общей редакцией Мельниковым Е.Я. М.: Химия, 1987. 354 с.
27. Создание современных технологий и катализаторов риформинга углеводородов в производстве водорода и водородосодержащих газов в

промышленности России / Егеубаев С.Х. // Катализ в промышленности, 2001.№2. 24-32 с.

28. Справочник азотчика т.1/ Под общей редакцией Мельниковым Е.Я. М.: Химия, 1986. 512 с.

29. Техническое предложение Хальдор Топсе. Катализатор парового риформинга RC-67 TITAN. Август 2019. HALDOR TOPSOE.

30. Техническое предложение Хальдор Топсе. Катализатор парового риформинга RK 400 TITAN. Август 2019. HALDOR TOPSOE.

31. Теоретические основы химической технологии. Москвичев Ю.А., Григоричев А.К., Павлов О.С., 2016. 99 с.

32. Учебные материалы по химии для абитуриентов. Атрахимович Г.Э., Пансевич Л.И., 2016. 39 с.

33. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств» – М. ЗАО НТЦ ПБ, 2013. 54 с.

34. Химическая термодинамика в вопросах и ответах. Степановских Е.И., Брусницина Л.А., Маскаева Л.Н., 2016. 78 с.

35. Янковский Н.М. Аммиак вопросы технологии ОАО «Концерн Стирол» 2001г. 210 с.

36. Centralloy G 4852 Micro R. Технические данные материала. Сентябрь 2009, Ред 01. Copyright Schmidt + Clemens GmbH + Co. KG. Edelmetallwerk Kaiserau. P.O. Box 1140. 51779 Lindlar, Германия.

37. KUBOTA HEAT RESISTANT ALLOYS. 1997 MARCH ISSUED. KUBOTA.

38. Topsoe hydrodesulfurization catalysts for syngas applications. Haldor Topsoe A/S/. Denmark.

39. SARV OIL & GAS. Катализаторы для Первичного риформинга. 2019. Tehran, Iran.

40. SARV OIL &GAS. Катализаторы для Первичного риформинга. SARV-111(Steam Reforming Catalyst).2019. Tehran, Iran. 45 с.
41. Ammonia Plant Products, Imperial Chemical Industries PLS, August 22, 2001. [Электронный ресурс].-Режим доступа: [www.synetix.com](http://www.synetix.com).
42. SARV OIL &GAS. SARV-120.2019. Tehran, Iran. 47 с.
43. Production of Ammonia, European Fertilizer Manufacturers Association, July 2001. [Электронный ресурс].- Режим доступа: [www.efma.org/Publications](http://www.efma.org/Publications).
44. SARV OIL &GAS. SARV-120GH.2019. Tehran, Iran. 48 с.
45. Ceramic Coatings for Process Tubes, Cetek Limited, 6/18/02. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.ceteklimited.com](http://www.ceteklimited.com).
46. Knoblauch K. // Chem. Eng. – 1978. - №85(25). – P. 87 с.
47. Halliburton KBR Signs Contract with Liaotong for Ammonia Plant Revamp. Press Release. [Электронный ресурс]. – Dallas, 2005. – November 26. – Режим доступа: [http:// www.halliburton.com/news/archive/2001](http://www.halliburton.com/news/archive/2001).
48. Rhodes A.K. New Ammonia Process, Catalyst Proven in Canadian Plant // Oil & Gas Journal. - №96(47). – 1996. – pp. 37-41 с.
49. SARV OIL &GAS. SARV-159.2019. Tehran, Iran. 48 с.

Приложение А

Основные схемы производства АМ – 70 и предложения по реконструкции печи

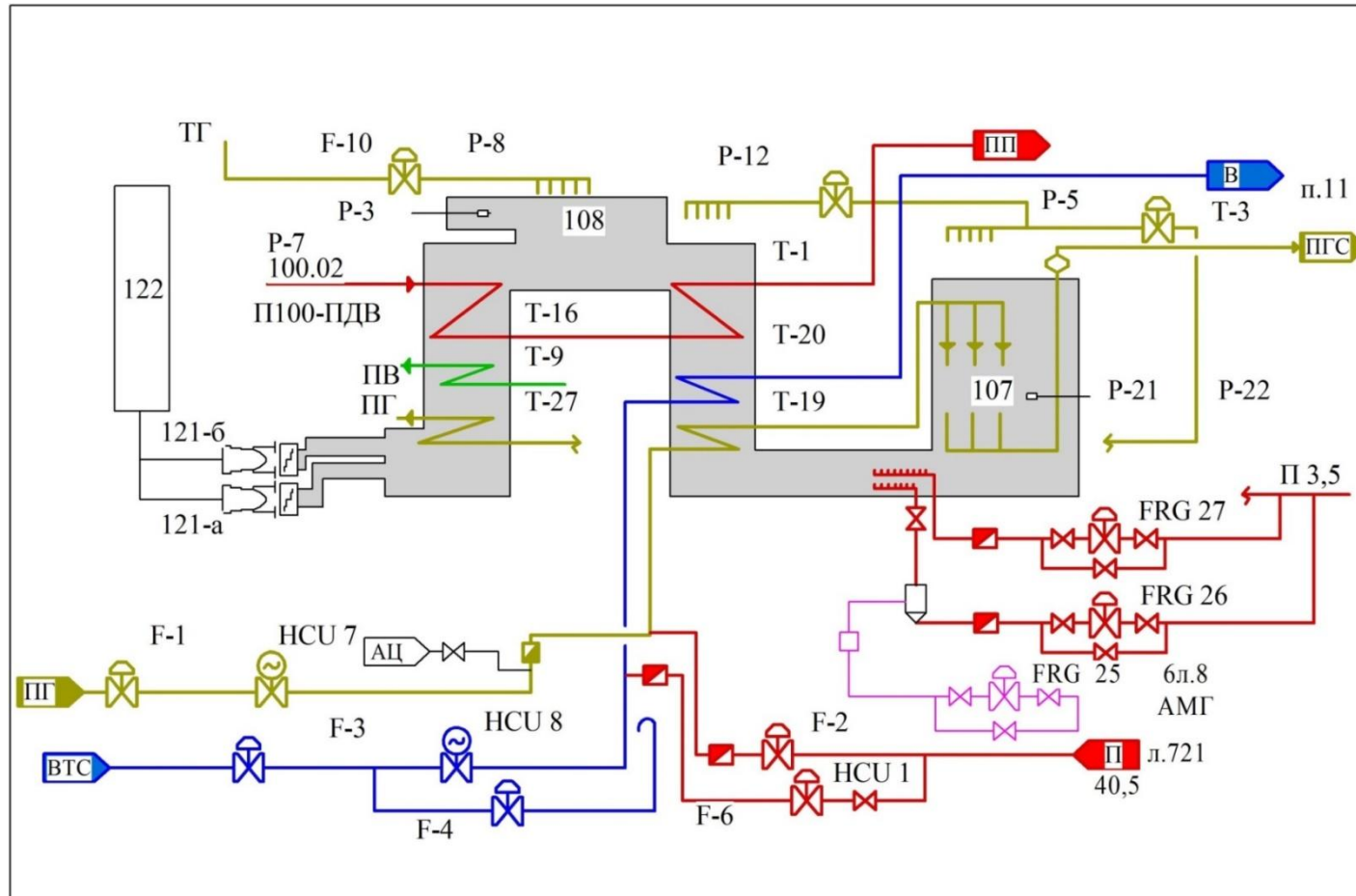


Рисунок А.1 – Первичный реформинг

Продолжение Приложения А

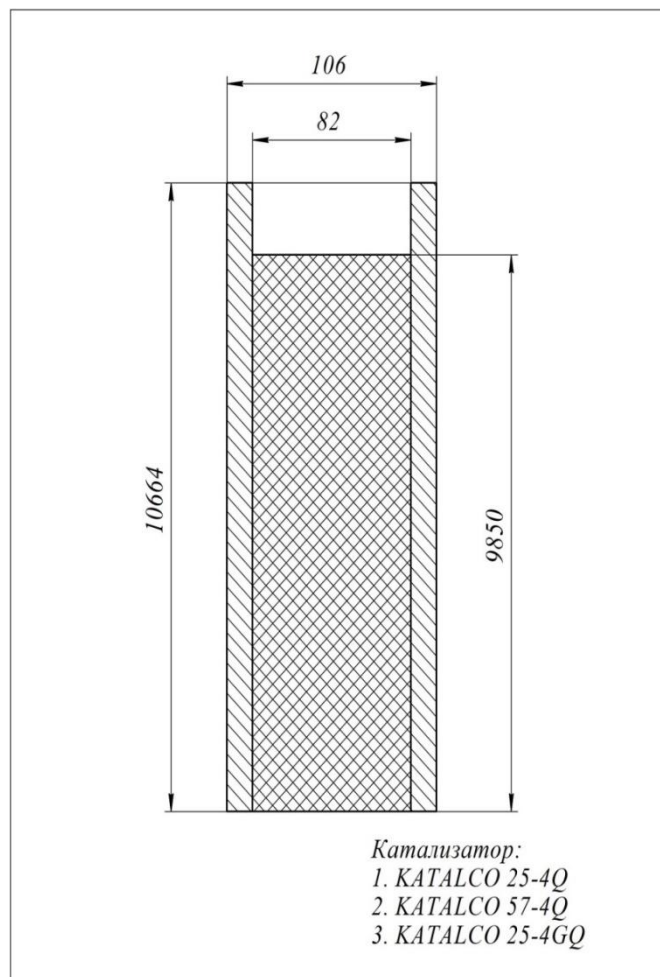


Рисунок А.2 – Схема старой реакционной трубы

Продолжение Приложения А

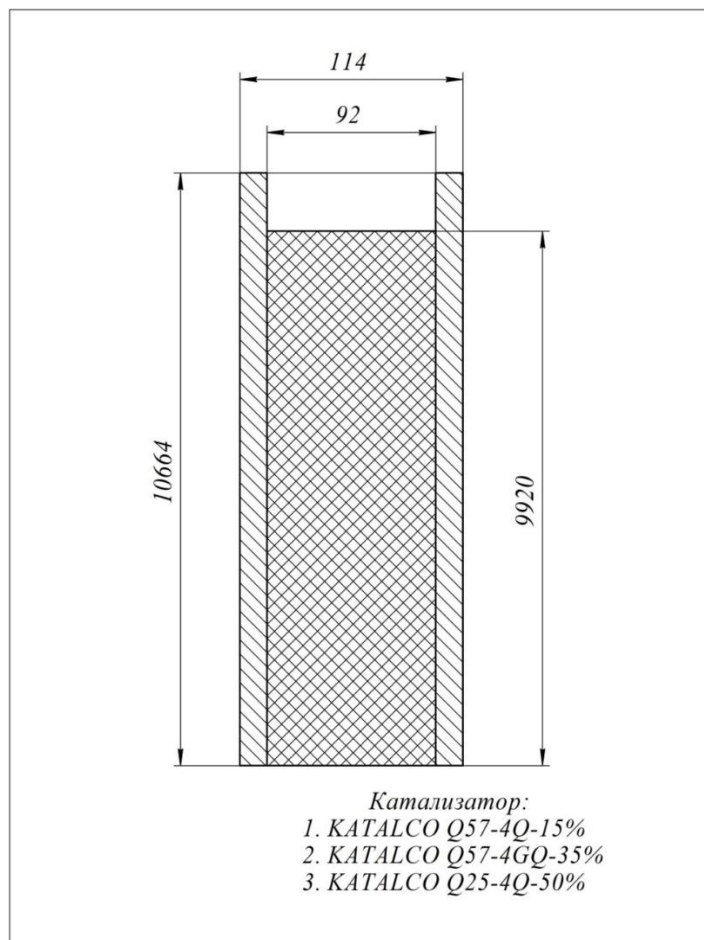


Рисунок А.3 – Схема новой реакционной трубы

Продолжение Приложения А

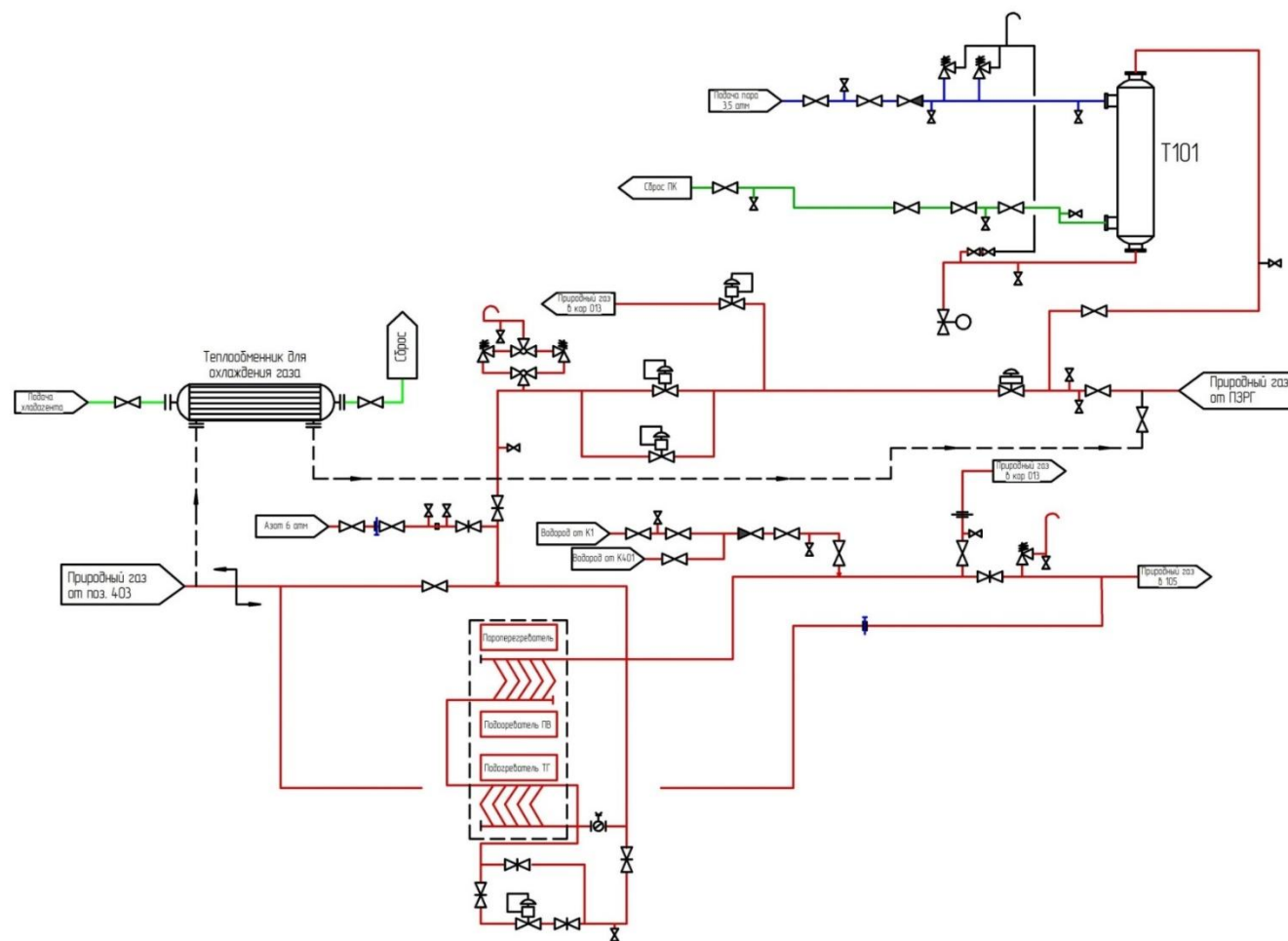


Рисунок А.4 – Схема подачи газа







Продолжение Приложения А

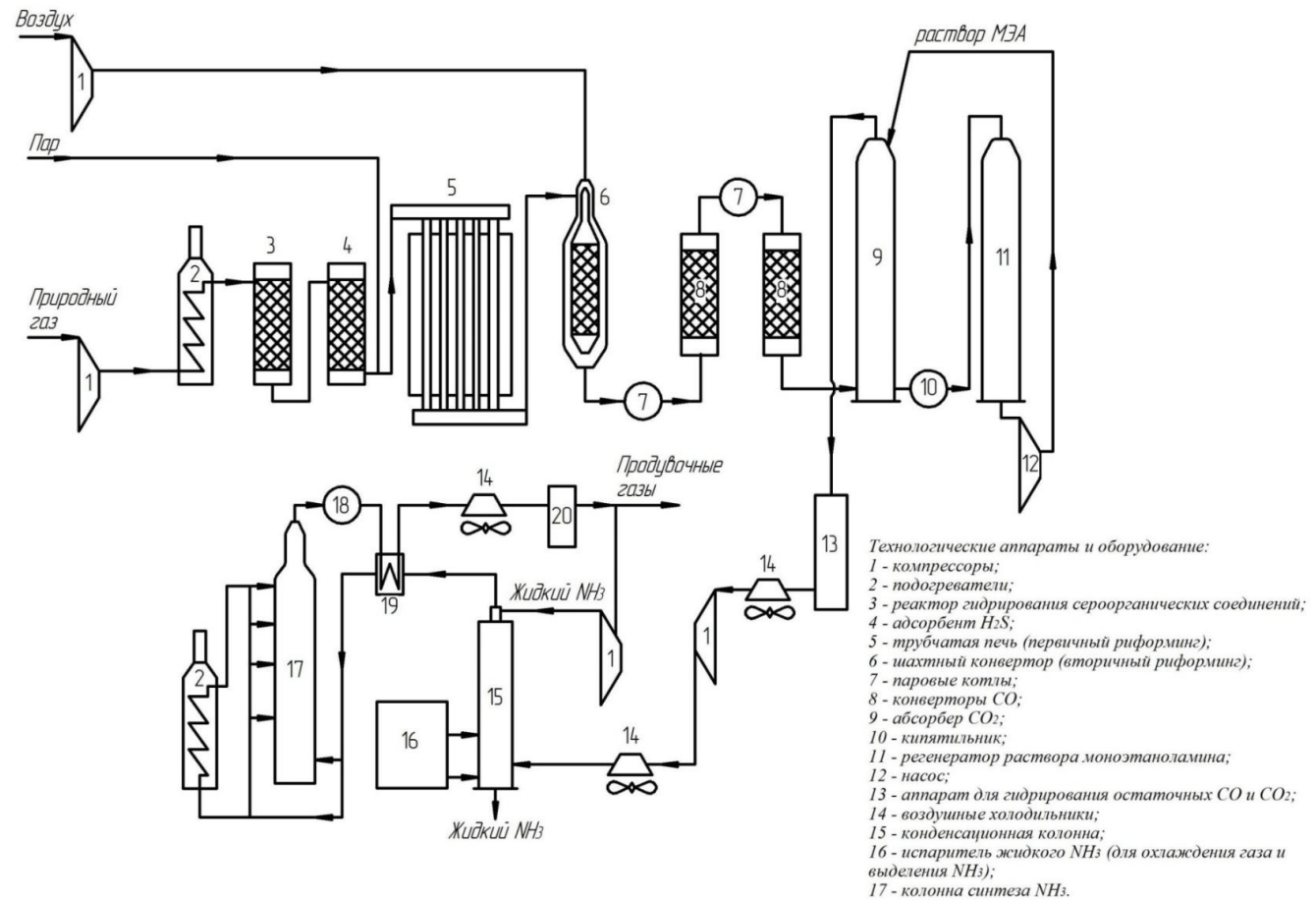


Рисунок А.7 – Схема производства крупноблочное