

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.02 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 риформинга метана агрегата синтеза  
аммиака ПАО «Тольяттиазот».

Обучающийся

О.С. Белая

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

доцент кафедры «ХТиР» Ю.В. Чариков

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2024

## **Аннотация**

Тема бакалаврской работы: «Оптимизация технологии риформинга метана агрегата синтеза аммиака ПАО «Тольяттиазот».

Цель бакалаврской работы – увеличение производительности стадии риформинга природного газа агрегата синтеза аммиака и снижение выбросов углекислого газа от процесса очистки синтез-газа от диоксида углерода.

Объектом исследования является цех №05А АО «Тольяттиазот»

Бакалаврская работа состоит из трех разделов включающих 62 страниц, 11 таблиц, 4 рисунков. В работе проанализирован химизм различных видов процесса риформинга природного газа и получения азот-водородной смеси, рассмотрены варианты оптимизации процесса, предложено и обосновано конкретное техническое решение по оптимизации процесса. Также в рамках расчетной части произведен расчет материального и теплового баланса, выполнены технологические расчеты.

## Содержание

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение.....                                                                | 4  |
| 1 Аналитическая часть.....                                                   | 5  |
| 1.1 Характеристика аммиака как основного продукта.....                       | 5  |
| 1.2 Способы получения азот-водородной смеси.....                             | 7  |
| 1.3 Анализ возможностей оптимизации процесса.....                            | 14 |
| 2 Технологическая часть .....                                                | 18 |
| 2.1 Описание принципиальной схемы получения<br>азотно-водородной смеси ..... | 18 |
| 2.2 Выбор и обоснование технического решения<br>по оптимизации процесса..... | 34 |
| 3 Расчетная часть.....                                                       | 39 |
| 3.1 Расчет материального и теплового балансов .....                          | 39 |
| 3.2 Расчет трехканального смесителя .....                                    | 52 |
| Заключение .....                                                             | 58 |
| Список используемой литературы .....                                         | 59 |

## Введение

Производство аммиака важнейшая отраслей химической промышленности, обеспечивающая экономику сырьем для создания удобрений, взрывчатых веществ, пластмасс и других продуктов. Основой современного процесса производства аммиака служит метод прямого синтеза из азота и водорода.

Совершенствование стадии риформинга метана является важной технической задачей, так как она является основой всего процесса синтеза по сырьевым потокам и по энергетике. Риформинг метана представляет собой процесс преобразования метана с водяным паром, углекислым газом и кислородом в синтез-газ, содержащий водород и оксид углерода, который затем используется для синтеза аммиака.

В данной работе рассматривается возможность повышения эффективности процесса риформинга метана путем введения потока углекислого газа в первичный риформинг и изменения устройства шахтного реактора вторичного риформинга. Такой подход позволяет не только увеличить выход целевых продуктов, но и снизить удельное потребление энергоресурсов и эмиссию углекислого газа в окружающую среду.

Целью данной выпускной работы является увеличение производительности стадии риформинга природного газа агрегата синтеза аммиака и снижение выбросов углекислого газа от процесса очистки синтез-газа от диоксида углерода.

В соответствии с этой целью ставятся следующие задачи:

- проанализировать особенности химизма процессов конверсии углеводородов, технологические особенности отделения риформинга агрегата синтеза аммиака;
- выявить возможность интенсификации работы оборудования и предложить техническое решение для ее реализации;
- выполнить технологические расчеты оборудования.

## 1 Аналитическая часть

### 1.1 Характеристика аммиака как основного продукта

Аммиак ( $\text{NH}_3$ ) – это бесцветный газ с характерным резким запахом. Его с термодинамической точки зрения его состояние характеризуется следующими параметрами. При нормальных условиях (аммиак находится в газообразном состоянии. Температура кипения при атмосферном давлении -  $33,34^\circ\text{C}$ . Что делает его удобным хладагентом для холодильных машин в циклах получения умеренного холода. Кристаллизация наступает при достижении температуры  $-77,7^\circ\text{C}$ [1].

По относительной плотности аммиак уступает воздуху, то есть является легким газом. Аммиак очень хорошо растворяется в воде, образуя аммиачную воду, нашатырный спирт. При  $20^\circ\text{C}$  одна часть воды может растворить около 700 частей аммиака по объему. Аммиак обладает высокой теплопроводностью и значительной теплоемкостью, что также способствует его применимости в качестве рабочего тела в холодильных установках. Еще одним положительным свойством аммиака как хладагента является высокая энтальпия испарения ( $1370 \text{ кДж/кг}$ ), что также в несколько раз превышает значения для пропана, фреонов и прочих распространенных хладагентов [7].

В жидком состоянии аммиак является хорошим растворителем для многих ионных соединений, однако его собственная электрическая проводимость невелика. Что позволяет использовать его в лабораторной практике в некоторых процесса анализа и синтеза.

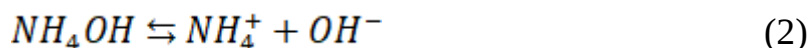
Аммиак является токсичным и агрессивным веществом. Его высокие концентрации в воздухе могут вызывать раздражение дыхательных путей, глаз и кожи, а также более серьезные последствия при вдыхании [3].

Как химическое вещество аммиак может быть охарактеризован следующими реакциями.

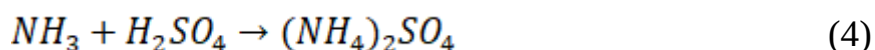
Аммиак является слабым основанием. В водных растворах он образует гидроксид аммония, по уравнению:



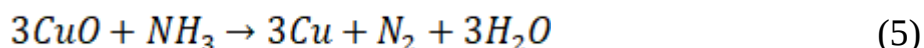
Который диссоциирует по уравнению:



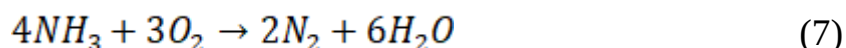
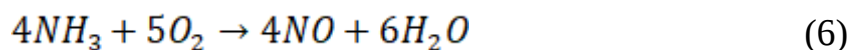
Аммиак легко реагирует с кислотами, образуя соли аммония. Примером являются следующие уравнения:



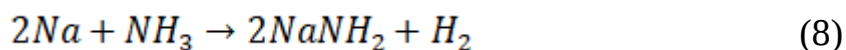
Аммиак реагирует с некоторыми оксидами металлов, например с оксидом меди по уравнению:



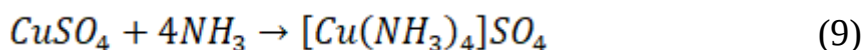
При высоких температурах и в присутствии катализаторов аммиак может быть окислен до азота или оксидов азота по уравнениям:



Аммиак может реагировать с активными металлами, такими как натрий или калий, образуя амиды по уравнению:



Аммиак способен образовывать комплексы с переходными металлами, такие как комплекс тетраамминмеди (II) сульфат по уравнению:



При высоких температурах аммиак может разлагаться на азот и водород по следующему уравнению:



По обратной реакции протекает его синтез:



Эта реакция положена в основу промышленного процесса его производства. Этот процесс был разработан в начале 20 века немецкими химиками Фрицем Габером и Карлом Бошем. В настоящее время он является основным методом производства аммиака в мировом масштабе [13].

## 1.2 Способы получения азот-водородной смеси

То есть для синтеза аммиака нужно получить газ содержащий азот и водород в стехиометрическом соотношении. В современной промышленности основным источником водорода являются углеводороды. А источником азота воздух. Стадия получения синтез-газа является наиболее масштабной в общей структуре производства, на нее приходится до 70% капитальных затрат при строительстве производств аммиака. Она же

обеспечивает остальные стадии паром высоких параметров, требуемым для функционирования динамического оборудования и теплообменных устройств[3].

Исходя из свойств исходного сырья и используемого технологического подхода можно разделить процессы получения исходной азот-водородной смеси на две большие группы:

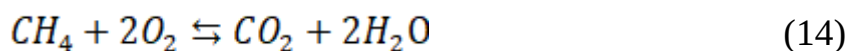
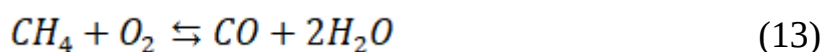
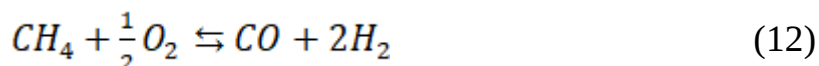
- раздельный способ получения ABC;
- использование паро-воздушного риформинга.

Первый характеризуется раздельным получением водорода и азота, с последующим смешением. Второй предполагает комбинацию процессов паровой и паровоздушной конверсии углеводородов по однопоточной схеме [22].

### 1.2.1 Раздельный способ

Основой данного метода является термоокислительный крекинг метана. Этот процесс включает окисление метана с ограниченным количеством кислорода при высоких температурах, что приводит к образованию синтез-газа. Сырьём для процесса является природный газ, основным компонентом которого является метан. Также необходим источник чистого либо технического кислорода [10].

Метан реагирует с кислородом при температурах 1200-1500°C. В результате происходит парциальное окисление метана, при котором образуется синтез-газ, состоящий из водорода и оксидов углерода по реакциям:



Реакции являются сильно экзотермическими, то есть сопровождаются выделением тепла, что способствует поддержанию высокой температуры процесса. Внешних источников тепла не требуется [27].

Полученный синтез-газ охлаждается и подвергается дальнейшей очистке для удаления примесей, таких как диоксид углерода и водяной пар.

Очистка может включать стадии абсорбции  $\text{CO}_2$  растворами этаноламинов, карбонатов, метанола и т.д., использование мембранных технологий, короткоциклового адсорбции или другие методы разделения газов. Ранее применялись криогенные методы, но в современных условиях они не актуальны ввиду высоких энергозатрат [35].

Очищенный синтез газ может быть использован для синтеза аммиака и метанола. В процесс может быть включена стадия конверсии монооксида углерода для получения дополнительного водорода при помощи реакции равновесия водяного газа [31]:



К преимуществам процесса парциального окисления можно отнести высокую скорость реакции, что позволяет использовать компактное оборудование и снижать капитальные затраты. Экзотермический характер реакции позволяет частично компенсировать затраты на нагревание сырья, что повышает общую энергетическую эффективность процесса. Стоит отметить и возможность использования широкого спектра сырья. Это может как метан, так и природный газ достаточно широкого состава [32].

К недостаткам процесса можно отнести то, что высокие температуры, применяемые в процессе, и необходимость точного контроля соотношения метана и кислорода требуют сложного оборудования и систем управления. Помимо этого, требуется соблюдение дополнительных мер промышленной безопасности. Также в процессе может образовываться сажа в качестве

побочного продукта, что требует дополнительных очистки газа от механических примесей [36].

Водородсодержащий газ требуется смешать с азотом сжимается для использования в качестве сырья синтеза аммиака.

Отдельно получается азот. Азот составляет около 78% атмосферы Земли, и его можно извлечь из воздуха с помощью различных методов разделения воздуха. Основные методы, используемые в промышленности? включают:

- фракционную дистилляцию воздуха;
- адсорбцию со сдвигом давления;
- мембранные методы [30].

Для реализации процессов дистилляционного разделения воздух сжимается и охлаждается до очень низких температур, при которых его компоненты (азот, кислород и аргон) превращаются в жидкость.

Жидкий воздух затем подается в фракционную колонну, где происходит разделение компонентов на основе различий в их температурах кипения. Температура кипения азота  $-196^{\circ}\text{C}$ , кислорода  $-183^{\circ}\text{C}$ . В результате азот, имеющий более низкую температуру кипения, испаряется первым и отделяется от кислорода и аргона [36].

Метод адсорбции со сдвигом давления использует адсорбенты, такие как цеолиты, которые избирательно удерживают молекулы азота при высоком давлении. При снижении давления адсорбент высвобождает адсорбированный азот, который затем собирается. Процесс осуществляется в нескольких колоннах одновременно, для обеспечения стабильности расхода продуктов разделения [29].

При реализации мембранного способа воздух пропускается через мембраны, которые избирательно пропускают молекулы азота, задерживая кислород и другие компоненты. Мембранные установки часто используются для получения азота технической чистоты.

Для синтеза аммиака требуются как водород, так и азот. Эти компоненты получают из разных источников и процессов, которые затем интегрируются в общий технологический процесс.

Полученные водород и азот смешиваются в необходимом соотношении (обычно 3:1) для подачи в синтезатор аммиака [16].

Оставшийся кислород из процесса разделения воздуха может быть использован для термоокислительного крекинга метана, что делает процесс более эффективным.

Технологическая схема производство аммиака по данному способу включает:

- термоокислительный крекинг метана
- очистку синтез-газа
- разделение воздуха
- смешение и сжатие воздуха и водорода
- синтез и выделение аммиака [24].

Интеграция процессов позволяет оптимизировать использование сырья и энергии, что снижает производственные затраты. Использование кислорода из процесса разделения воздуха в термоокислительном крекинге метана уменьшает выбросы углекислого газа и других загрязняющих веществ.

Таким образом, процессы термоокислительного крекинга метана и разделения воздуха работают синергетически для обеспечения необходимого сырья для синтеза аммиака, что делает производство более эффективным и экономически выгодным [33].

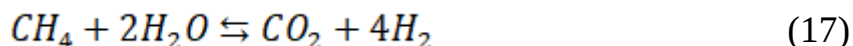
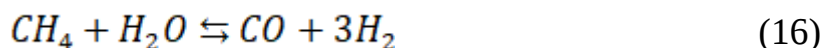
### **1.2.2 Совместный риформинг углеводородного сырья с окислителями**

Для получения азотводородной смеси может быть использована технология паровоздушного риформнга углеводородного сырья. Можно выделить несколько разновидностей процесса риформинга метана. К ним относятся

- паровой риформинг;

- автотермический(паровоздушный);
- углекислотный риформинг
- плазмохимический риформинг.

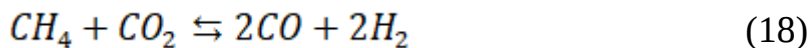
Основой парового риформинга являются реакции метана с водяным паром на никелевом катализаторе:



К преимуществам этого метода относятся высокая производительность и массовая распространенность, что удешевляет обслуживание оборудования. Вместе с тем реакции эндотермические что и идут при температурах 780-900°C, что требует значительных расходов топлива. Метод энергозатратен и приводит к выбросам значительных количеств углекислого газа и оксидов азота [34].

Автотермический риформинг комбинирует элементы парового риформинга и парциального окисления метана. Метан окисляется кислородом и реагирует с водяным паром в одном реакторе. К достоинствам этого метода можно отнести отсутствие затрат топлива [4].

Углекислотный риформинг основан на реакции метана с углекислым газом на никелевом катализаторе. Процесс идет в области температур 800-1100°C по реакции:



Реакция эндотермическая, требует больших объемов тепловой энергии, но может выступать как способ переработки углекислого газа. Синтез-газ получаемый таким способом имеет большую долю монооксида углерода в своем составе, что требуется для некоторых процессов, например, для

синтеза уксусной кислоты. Реализация данного процесса сопряжена с повышенными рисками зауглероживания катализатора [12].

Плазмохимический риформинг основан на воздействии высокочастотного электрического разряда на молекулу метана. Это приводит к ее разложению по реакции



Процесс может проводиться как в среде чистого метана, так и в разбавленном другим компонентами газовом потоке. Тогда в продуктах реакции будут соответствующие примеси: оксиды углерода, азота, водяной пар [8].

Процесс характеризуется высокой конверсией исходного сырья, модульностью и масштабируемостью технологии. Возможно помимо водорода получать углеродные наноматериалы. Но процесс не реализован в промышленных масштабах [14].

Наиболее совершенным из современных промышленных процессов риформинга метана является, так называемый, тририформинг. При его реализации одновременно используются кислород, водяной пар и диоксид углерода для получения синтез-газа из метана. Этот процесс сочетает в себе преимущества отдельных процессов. Его можно вести в автотермическом режиме, то есть не потребляя топливо, при этом использовать водяной пар для увеличения выход водорода и утилизировать углекислый газ. В процессе тририформинга возможно достичь максимальной конверсии метана, регулировать соотношение компонентов в синтез газе в широких пределах [28].

К недостаткам процесса можно отнести сложность управления, относительную дороговизну оборудования и повышенные требования к стабильности катализатора. Хотя самым перспективным является, безусловно, этот процесс.

### 1.3 Анализ возможностей оптимизации процесса

Современные отечественные производства аммиака имеют схожую компоновку. Технологический процесс состоит из следующих стадий:

- получение синтез-газа;
- очистка синтеза-газа от оксидов углерода;
- сжатие азот-водородной смеси;
- синтез и выделение аммиака.

Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рисунке 1.

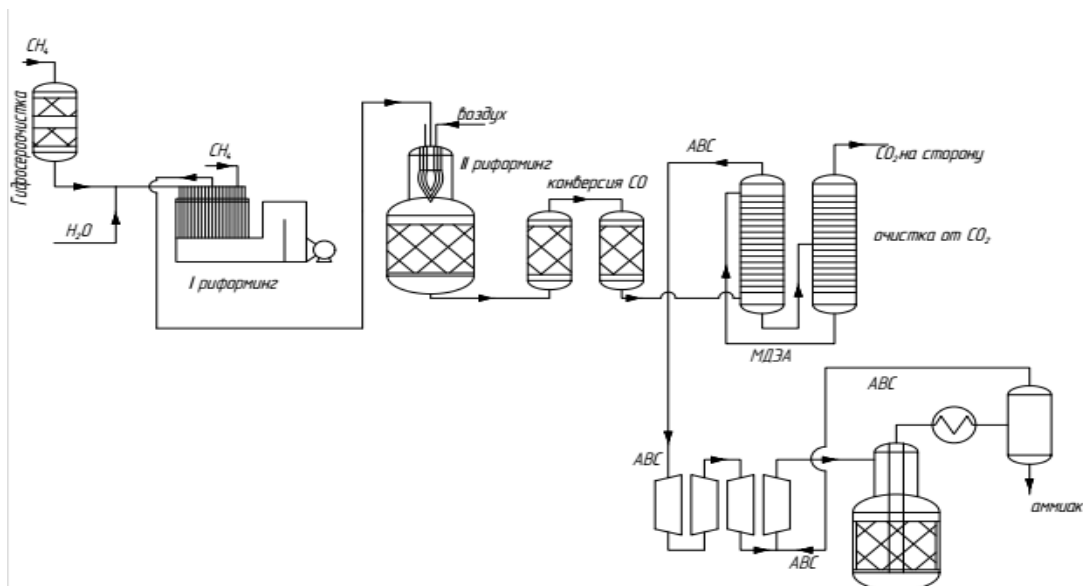


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема производства аммиака

Сырьем для производства аммиака являются природный газ и вода. Предварительно очищенный от серосодержащих соединений метан подвергается процессу каталитической конверсии с водяным паром и воздухом, для получения синтез-газа, содержащего водород и оксиды углерода. Процесс разделен на две стадии: первичный и вторичный риформинг [8].

Первичный риформинг – паровая конверсия метана осуществляется в трубчатой печи, при давлении порядка 3 МПа и температурах 780-800°C на

никельсодержащем катализаторе. Тепло для осуществления процесса обеспечивается горением топливного газа в межтрубном пространстве. В процессе происходит частичная конверсия метана.

На стадии вторичного риформинга осуществляется паровоздушная конверсия метана. Процесс идет при температурах 1000-1200°C в шахтном реакторе. Синтез-газ со стадии первичного риформинга подается в верхнюю часть реактора смешивается с воздухом, частично сгорает, смесь направляется на слой катализатора. Процесс идет в автотермическом режиме [23].

Известны несколько способов оптимизации процесса.

Так предлагается повысить эффективность теплообмена между реакционной смесью и реакционными трубами печи первичного риформинга за счет введения перфорированных керамических шаров с внутренней стороны стенки трубы. Это позволяет снизить градиент температур в слое катализатора и повысить тем самым производительность единичной трубы и агрегата в целом[17].

Описан способ, позволяющий кардинально снизить объем эмиссии углекислого газа в атмосферу при производстве синтез-газа для производств аммиака и метанола. Суть способа заключается в использовании технологии двухстадийного риформинга. Первая стадия реализуется в трубчатой печи, вторая в шахтном реакторе, с использованием кислорода. Далее газ подвергается очистке и часть очищенного водородсодержащего газа сжигается в качестве топлива в межтрубном пространстве печи. Способ обладает ярко выраженной экологической направленностью, но с точки зрения организации современных промышленных производств не конкурентен [18].

Существует способ организации процесса риформинга предполагающий использования автотермического риформинга с последующим разделением полученного газа на установке короткоцикловой адсорбции. Метод позволяет получить достаточно чистый синтез газ по

компактной схеме. Но дороговизна и сложность оборудования ограничивает его внедрение[19].

В целом для процесса характерно высокое потребление топлива и неоптимальность устройства шахтного реактор. В верхней части происходит не только процесс частичного окисления метана, но и сгорание части водорода полученного на стадии первичного риформинга. Далее газовый поток поступает на каталитическую полку и метан в конечном итоге «срабатывается», но с энергетической точки зрения не оптимально. Водород сгорая образует водяной пар, а уже потом водяной пар вступает в реакции каталитической конверсии метана на поверхности катализатора, что нерационально.

Синтез-газ представляет собой смесь водорода, азота, окислов углерода, и непрореагировавших исходных реагентов. Непосредственно для процесса синтеза аммиака необходима газовая смесь, состоящая из азота и водорода. Примеси не желательны. Метан является балластом, отрицательно влияет на кинетику процесса. Водяной пар негативно влияет на производительность катализатора в долгосрочной перспективе и также является балластом, снижающим скорость основной реакции по принципу Ле-Шателье.

Направлением оптимизации должно являться увеличение доли азота и водорода и снижение количества прочих компонентов.

Для это предлагается поток углекислого газа, получаемый на стадии очистки направить на смешение с метана подаваемым в печь риформинга. Таким образом можно добиться смещения равновесия в сторону получения водорода, снизить количество и использовать сбрасываемый в атмосферу углекислый газ.

Также можно изменить конструкцию реактора вторичного риформинга для подачи дополнительного метана на смешение с технологическим воздухом. Таким образом может быть получен дополнительный водород и снижено количество остаточного метана [5].

Описано несколько конструкций реактора вторичного риформинга, позволяющих проводить процесс более совершенно, чем это общепринято.

Описана конструкция реактора вторичного риформинга позволяющая проводить процесс в двух зонах с коррекцией состава потока между ними. Реактор шахтного типа снабжен двумя катализаторными полками на первую, расположенную в верхней части, подается синтез газ с первичного риформинга, воздух и метан. Далее газ движется на вторую полку сверху вниз. Перед входом газового потока на вторую полку устанавливается устройство ввода дополнительного потока газа. Это могут быть углекислый газ, метан и пар. Смешанный поток вступает в реакцию на втором слое катализатора. В реакторе достигается большая удельная производительность слоя катализатора, возможно снижение концентрации балластных примесей в выходящем газе, относительно технологии использующей общепринятый реактор[20].

Описан способ оптимизации, существующего реактора заключающийся в установке трехканального смесителя в верхнюю часть шахтного реактора с одновременным уменьшением толщины слоя катализатора. В трехканальный смеситель подается по концентрическим каналам отдельно метан, воздух и синтез-газ со стадии первичного риформинга. В освобожденном пространстве происходит процесс гомогенного термического окисления метана. Таким образом достигается снижение остаточного метана, повышение доли водорода и монооксида углерода в получаемом синтез-газе. Что ведет к увеличению производительности агрегата в целом[21].

Вывод по разделу: Процесс риформинга является основополагающим в производстве аммиака. В качестве сырья используются углеводороды, пар, воздух и углекислый газ. Используемое в промышленности оборудование работает в неоптимальном режиме и имеет потенциал для совершенствования.

## **2 Технологическая часть**

### **2.1 Описание принципиальной схемы получения азотно-водородной смеси**

«Природный газ из сети завода с давлением  $4,4 \div 5,1$  МПа поступает на технологический процесс. На входе в цех на трубопроводе ГВД установлена электрозадвижка SB-31 с дистанционным управлением с ЦПУ. Расход газа высокого давления на технологию измеряется прибором FRC-4080, температура - TR-4056 и давление – PR-4070. Для поддержания в трубопроводе ГВД давления - 4,4 МПа установлен регулятор PCV-4071 после диафрагмы FRC-4080. На линии газа высокого давления после электрозадвижки SB-31 установлен отсекающий клапан HCV-4041. Закрытие отсекающего клапана происходит от группы блокировок “А” и “АА” вместе с закрытием клапана QCV-1.

На агрегате аммиака №7А: ГВД поступает в подогреватель технологического газа поз.735/1, где подогревается до температуры не более 50 °С перегретым паром. Температура природного газа после теплообменника поз. 735/1 автоматически поддерживается регулятором TRC-4057, который управляется клапаном РК-201 на линии сброса конденсата из поз. 736/1. О наличии влаги в линии природного газа перед теплообменником поз. 735/1 сигнализирует уровнемер LA-4090. Конденсат водяного пара после теплообменника поз. 735/1 направляется в сборник поз. 736/1 и далее в существующий трубопровод парового конденсата. После подогревателя поз.735/1 (агрегат аммиака №7А) или после диафрагмы FRC-4080 (агрегаты аммиака №5А,6А) природный газ через регулирующий клапан PRCA-4071 с температурой: не более 500С (агрегат 7А) и минус 30 до плюс 300С (агрегат №5А,6А) смешивается с азотоводородной смесью (АВС). Подача АВС давлением не более 5,1 МПа и температурой не более 40°С

осуществляется от сепаратора нагнетания I ступени поз.105-F компрессора синтез-газа поз. К- 401» [11].

«Дозировка ABC осуществляется в количестве 17% объемных от расхода природного газа. Содержание водорода в смеси составляет 2,5 – 4% об. Расход азотоводородной смеси FRC-4082 регулируется автоматически в зависимости от расхода технологического природного газа FRC-4080. На трубопроводе ABC перед клапаном FRC-4082 установлен отсекающий HCV-4042, автоматически закрывающийся при срабатывании блокировок группы “А” и “АА”. После смешения с ABC газовая смесь направляется на подогрев до температуры не более 144°C в змеевик БТА печи риформинга поз. 107 и далее на сероочистку по существующей схеме. При необходимости возможна подача природного газа после компрессора поз. 403 с давлением 4,5 МПа и температурой не более 200°C в общезаводской коллектор природного газа высокого давления по линиям Л.703.СГ и 01.ГП.200 с выходом на МЦК. Перед подачей газа должны быть закрыты:

- запорная арматура на линии подачи газовой смеси от компрессора поз. К- 403 в подогреватель поз.103, а также запорная арматура, отсекающая линии 02.ГП.200, 03.ГП.200, 04.ГП.200, 01.АВС.80 от 01.ГП.200;

- запорная арматура на байпасе у теплообменника поз. 735/1.

Очистка от сернистых соединений принята в две ступени:

I ступень - гидрирование сернистых соединений в сероводород на алюмокобальтмолибденовом катализаторе;

II ступень - поглощение образовавшегося сероводорода окисью цинка.

Для гидрирования органических соединений серы в технологический поток природного газа перед сепаратором поз. 408 дозируется азотоводородная смесь в количестве ~ 17 % от расхода природного газа. Содержание водорода в смеси составляет  $2,5 \div 4$  % . При нормальной работе агрегата аммиака азотоводородная смесь на дозировку поступает после метанирования, в пусковой период из общезаводской сети через электроздвижку HCVА – 701 с дистанционным управлением из ЦПУ» [11].

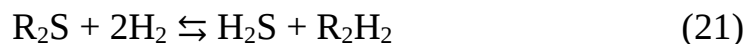
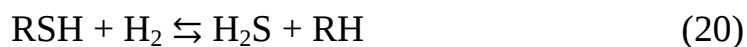
«Расход азотоводородной смеси QIRC – 102 регулируется автоматически в зависимости от расхода технологического природного газа QR-103. Газовая смесь (природный газ и азотоводородная смесь) после компрессора поз. 403 под давлением не более 4,5 МПа и с температурой не выше 200°C поступает в подогреватель поз. 103, где нагревается до температуры 370 ÷ 400°C дымовыми газами, образующимися при сжигании природного газа. На байпасе трубопровода природного газа мимо огневого подогревателя устанавливается заглушка. Природный газ на сжигание подается в инжекционные горелки. Температура газовой смеси после подогревателя поз. 103 автоматически регулируется количеством сжигаемого природного газа регулятором TIRCAS - 101. Температура стенок змеевиков подогревателя TRAh-103÷106 контролируется и сигнализируется в ЦПУ.

Регулирующий клапан на топливном газе в подогреватель поз. 103 (TCV – 101) автоматически закрывается:

- при повышении температуры газовой смеси выше допустимой;
- при понижении давления топливного газа в горелки подогревателя поз. 103;
- при снижении разрежения в подогревателе поз. 103;
- при погасании пламени горелок огневого подогревателя;
- при понижении расхода газовой смеси перед трубчатой печью и повышении температуры после трубчатой печи;
- при понижении расхода пара перед трубчатой печью;
- при понижении уровня в паросборнике;
- при понижении давления топливного газа в горелки трубчатой печи;
- при падении разрежения в трубчатой печи;
- остановке одного или двух дымососов поз. 121 А,Б»[9] .

«Все блокировки и отсечки сопровождаются сигналами. Из подогревателя поз. 103 газовая смесь поступает на гидрирование в аппарат поз. 105 полочного типа. Гидрирование органических соединений до

сероводорода осуществляется водородом на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при объемной скорости  $1680 \text{ час}^{-1}$  по реакции:



где  $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

Для поглощения сероводорода после гидрирования газовая смесь проходит на агрегате №6А последовательно два аппарата полочного типа поз. 104 А и 104 Б; на агрегатах №5А,7А - аппарат полочного типа поз. 104 А. Поглощение сероводорода осуществляется при объемной скорости  $610 \text{ час}^{-1}$  по реакции:



Реакция поглощения сероводорода окисью цинка необратима, поэтому при насыщении поглотителя до  $14 \div 16 \%$  от его общего веса, последний по ходу газа аппарат сероочистки заменяется свежим. Схемой агрегата аммиака №6А предусмотрена возможность замены отработанного поглотителя в одном аппарате без остановки агрегата. Аппарат со свежим катализатором включается в работу вторым по ходу газа.

Для ускорения охлаждения поглотителя перед выгрузкой аппараты подключены к системе циркуляции азота с помощью азотодувки поз.404.

После сероочистки предусмотрен автоматический анализ газовой смеси на содержание сернистых соединений ( $\text{AnR} - 110$ ) с регистрацией показаний на щите в ЦПУ» [11].

«Газовая смесь, очищенная до содержания серы не более  $0,5 \text{ мг/м}^3$ , с температурой  $350 \div 390^\circ\text{C}$  и давлением не более  $3,7 \text{ МПа}$  направляется на конверсию метана, в трубчатую печь поз. 107.

Перед трубчатой печью газовая смесь смешивается с водяным паром до соотношения пар : газовая смесь, равного  $3,1 \div 3,4 \text{ м}^3/\text{м}^3$ , что соответствует соотношению пар : природный газ -  $3,6 \div 4,0 \text{ м}^3/\text{м}^3$ . Давление газовой смеси может поддерживаться автоматически регулятором числа оборотов турбины компрессора природного газа поз.К-403 (PIRC-1). Расходы газовой смеси и пара поддерживаются с помощью автоматических регуляторов (QIRCAS – 1 и QLRCAS – 2), а соотношение между ними контролируется (QIRA – 18). При этом байпас клапана QCV – 2 должен быть полностью открыт.

Недопустимо снижение соотношения пара : газ менее  $2,7 : 1$  из-за возможного выделения углерода, который отлагается на поверхности катализатора и разрушает катализатор.

Для обеспечения безопасной работы агрегата предусмотрено автоматическое закрытие регулирующего клапана QCV -1, отсекающего НС-4041 и электрозадвижки НСВА - 7, установленных на линии природного газа:

- при падении расхода газовой смеси в трубчатую печь и максимальной температуре после трубчатой печи;
- при падении расхода пара перед трубчатой печью;
- при падении давления топливного газа, поступающего в горелки трубчатой печи;
- при падении разрежения в трубчатой печи и при остановке дымососа или при остановке двух дымососов;
- при падении уровня в паросборнике» [11].

«При этом подача технологического пара в трубчатую печь не прекращается. После смешения с паром парогазовая смесь поступает в подогреватель, расположенный в конвекционной камере трубчатой печи (БТА), где за счет тепла дымовых газов нагревается до температуры не выше  $520 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Нагретая парогазовая смесь распределяется по реакционным трубам, расположенным в радиантной камере трубчатой печи поз. 107. В реакционных трубах, на никелевых катализаторах, при температуре на

выходе  $760 \div 830$  °С и объемной скорости  $1790$  час.<sup>-1</sup> осуществляется процесс конверсии природного газа с паром

Тепло, необходимое для процесса конверсии метана, подводится к трубам в камере радиации за счет сжигания топливного газа в потолочных горелках печи.

После реакционных труб конвертированная парогазовая смесь проходит коллектор и подъемные трубы, где дополнительно нагревается до температуры не более  $860$  °С и затем по футерованному трубопроводу поступает в конвертор метана II ступени поз. 110.

Остаточное содержание метана в газе после трубчатой печи составляет  $9 \div 11$  % и регистрируется на щите ЦПУ автоматическим газоанализатором (AnIR-1). Трубчатая печь, кроме радиационной камеры с реакционными трубами, конвекционной камеры с блоком теплоиспользующей аппаратуры (БТА), имеет вспомогательную печь поз. 108, в которой за счет сжигания природного газа получается дополнительное количество пара давлением  $10,2 \div 10,9$  МПа.

Для сжигания в горелках трубчатой печи и БТА используется смесь природного газа, танковых и продувочных газов отделения синтеза, а в горелках вспомогательной печи поз. 108 - природный газ» [11].

«Природный газ для сжигания поступает из сети через регулятор и под давлением  $0,7 \div 0,8$  МПа; часть природного газа направляется на сжигание в горелки вспомогательной печи, другая часть проходит подогреватель, расположенный в БТА трубчатой печи, где нагревается до температуры не более  $135$  °С. На выходе из подогревателя БТА природный газ смешивается с танковыми и продувочными газами, после чего смесь газов с температурой  $60$  °С поступает в горелки трубчатой печи поз. 107.

Давление в коллекторе топливного газа, поступающего в горелки трубчатой печи (потолочные, туннельные и горелки паропрегревателя) регулируется автоматически с помощью регулятора, а также дистанционно с помощью клапана HCV-13. Регулирование подачи топливного газа в

потолочные горелки печи и туннельные горелки подогревателя парогазовой смеси дополнительно осуществляется клапанами HCV-3 и HCV-2 (соответственно) дистанционно из ЦПУ.

На линии топливного газа в горелки пароперегревателя установлен регулирующий клапан TCV-1, с помощью которого автоматически поддерживается температура перегретого пара-100.

Клапан TCV-1 автоматически закрывается при падении давления топливного газа на горелки PIRAS-12 и снижении расхода пара после сборника QIRAS-16»[11].

«Общий поток топливного газа на потолочные, туннельные и горелки пароперегревателя автоматически отсекается клапаном PCV-5 и HCV-13:

- при падении расхода газовой смеси в трубчатую печь и максимальной температуре после трубчатой печи;
- при падении расхода пара перед трубчатой печью;
- при падении давления топливного газа, поступающего в горелки трубчатой печи;
- при понижении разрежения в трубчатой печи и остановке одного или двух дымососов;
- при падении уровня в паросборнике.

Предусматривается замер расхода и автоматическое регулирование давления природного газа, поступающего на горелки вспомогательной печи поз. 108. Регулирующий клапан PCV-8 автоматически отсекает поток природного газа в горелки вспомогательной печи при падении его расхода, при остановке дымососов и при падении уровня в паросборнике.

Тепло дымовых газов, образующихся при сжигании газа в горелках трубчатой печи и вспомогательной печи используется в блоке теплоиспользующей аппаратуры для:

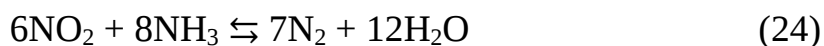
- подогрева парогазовой смеси, поступающей в реакционные трубы до температуры не более 520 °С;

- подогрева паровоздушной смеси, поступающей в конвертор метана II ступени поз. 110, до  $460 \div 500$  °C (TRAh-20);
- перегрева пара в двухступенчатом пароперегревателе от 317 °C до  $480 \div 490$  °C;
- подогрева питательной воды, поступающей в паросборник поз.109 от  $102 \div 104$  °C до температуры не более 300 °C (TRAh-9);
- подогрева природного газа, поступающего на смешение с танковыми и продувочными газами, до температуры не более 135 °C (TIAh-1031).
- подогрева газа высокого давления, подаваемого на сероочистку, до температуры не более 144°C» [11].

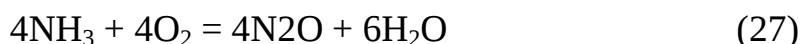
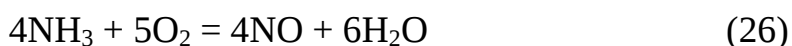
«Контроль работы змеевиков подогревателей БТА осуществляется по температурам технологических потоков на выходе из подогревателей. В ЦПУ выведена предупредительная сигнализация повышения температур потоков БТА.

Недопустимо осуществлять пуск, остановку и эксплуатацию змеевиков подогревателей БТА без протока технологических сред при температуре дымовых газов по Т-25 выше 500 °C, Т-26 выше 300 °C, и Т-23 выше 250 °C. Кроме того, предусмотрен контроль температуры стенок пароперегревателя I ступени, и выходного коллектора пароперегревателя I ступени. В зависимости от количества сжигаемых танковых и продувочных газов, а также от содержания в них аммиака концентрация  $\text{NO}_x$  в продуктах сгорания может изменяться от 150 до 1300 мг/м<sup>3</sup>. Для очистки продуктов сгорания трубчатой печи предусмотрена установка очистки дымовых газов от окислов азота гомогенным восстановлением оксидов азота аммиаком. Высокотемпературная гомогенная очистка дымовых газов от оксидов азота основана на способности аммиака восстанавливать оксиды азота до  $\text{N}_2$  в интервале температур  $900 \div 1000$  °C. При использовании этого метода восстановления оксидов азота протекает по реакциям:





В присутствии кислорода возможно также протекание побочных реакций окисления аммиака:



Оптимальным температурным режимом является  $930 \div 980^\circ\text{C}$ , при котором обеспечивается эффективность очистки. Снижение или повышение температура в зоне ввода аммиака относительно оптимального значения ( $950^\circ\text{C}$ ) приводит к снижению степени очистки газов, и снижение тем больше, чем меньше исходная концентрация окислов азота. Эффективность очистки в значительной степени зависит от качества перемешивания пароаммиачной смеси с дымовыми газами» [11].

«Пароаммиачная смесь вводится снизу в туннели печи в зону перехода радиантной зоны в конвективную, где температура поддерживается  $930 \div 980^\circ\text{C}$ . Расход аммиака поддерживается в пределах  $275 \div 325 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Обязательным условием является поддержание одинакового давления газообразного аммиака и пара на входе в смеситель. В качестве восстановителя используется производственный аммиак газообразный в количестве  $250 \div 450 \text{ м}^3/\text{ч}$ , в качестве разбавителя аммиака - низкопотенциальный водяной пар с температурой около  $293^\circ\text{C}$ . Расход пара на установку составляет  $1000 \div 1400 \text{ кг/ч}$ . Установку гомогенной очистки включают в работу при достижении температуры дымовых газов  $200^\circ\text{C}$ . Газообразный аммиак из линии Л-772 через регулятор расхода FRC-500 с давлением  $0,1 \div 0,17 \text{ МПа}$  поступает в смеситель. Давление газообразного аммиака контролируется манометром PI – 301. Температура контролируется термометром TI – 102.

Пар подается в смеситель из линии Л-76 через регулятор расхода FRC-501. Давление пара контролируется манометром PI-303. Температура пара контролируется термометром TI-103. Одновременно пар используется и для охлаждения впрыскивающих форсунок. Давление пара в линии поддерживается регулятором расхода. В Т-образном смесителе, установленном непосредственно у печи риформинга, происходит смешение двух компонентов. После смесителя пароаммиачная смесь впрыскивается в печь. Давление пароаммиачной смеси контролируется манометром PI-308. Температура пароаммиачной смеси контролируется термометром TI-104. Установка очистки дымовых газов от окислов азота представляет собой коллектор с перфорированными подводящими трубками. Подводящие трубки располагаются в зоне с температурой  $930 \div 980^{\circ}\text{C}$  и выполнены из жаропрочной стали. Число отверстий на подводящей трубке - 22, диаметр - 3 мм. Оси отверстий расположены в плоскости, перпендикулярной потоку продуктов сгорания» [11].

«Размеры форсунок должны быть выполнены по проекту для равномерного распределения паро-аммиачной смеси. Параллельно коллектору паро-аммиачной смеси в печь вводится коллектор пара для равномерного распределения паро-аммиачной смеси и для предотвращения окисления аммиака у стенок печи.

Давление пара контролируется манометром PI-305. Расход регулируется регулятором FRC-502. Содержание  $\text{NO}_x$  в очищенных дымовых газах контролируется по лабораторным анализам. Управление установкой ведется со вспомогательного щита, установленного на ЦПУ агрегатов. При остановке агрегата по группе «А» и «АА» предусмотрено отключение подачи аммиака на установку гомогенной очистки. Дымовые газы после использования их тепла с температурой не выше  $220^{\circ}\text{C}$  дымососами поз. 121 А,Б выбрасываются в атмосферу. Сжигание топливного газа в горелках печи производится с избытком воздуха, при котором содержание кислорода в дымовых газах составляет  $2 \div 3\%$ . Содержание кислорода в дымовых газах

после трубчатой печи фиксируется автоматическим газоанализатором AnIRAh-3, максимальное значение содержания кислорода - 3,5 % сигнализируется в ЦПУ. Регулирование разрежения в топочном пространстве осуществляется дистанционно с ЦПУ при помощи шибера с электроприводом на всас дымососов поз. 121 А.Б. Схемой предусмотрено также регулирование разрежения в топочном пространстве печи с помощью регуляторов путем изменения числа оборотов турбин дымососов. Падение разрежения перед дымососами сопровождается сигналом в ЦПУ. Предусмотрена также звуковая сигнализация на трубчатой печи. В топочном пространстве вспомогательной печи поз. 108 разрежение регулируется изменением положения шибера PCV-3, установленного в дымоходе. Понижение разрежения в топочном пространстве вспомогательной печи сигнализируется в ЦПУ. После трубчатой печи конвертированная парогазовая смесь по передаточному коллектору поступает в конвертор метана II ступени поз. 110. Для разогрева восстановленных катализаторов риформинга при пуске предусмотрено подключение трубчатой печи к системе циркуляции азота с помощью азотодувки поз. 404» [11].

«На стадии вторичного риформинга производится окончательная конверсия остаточного метана с кислородом воздуха и паром с одновременным обеспечением необходимого соотношения водорода к азоту в синтез-газе. Конверсия остаточного метана осуществляется в шахтном конверторе поз. 110, в который загружается никелевый катализатор и при необходимости термостойкий алюмохромовый катализатор. Конвертированный газ после трубчатой печи с соотношением пар : газовая смесь, равным  $0,715 \text{ м}^3 \text{ пара} / \text{м}^3 \text{ газа}$  и температурой не более  $860 \text{ }^\circ\text{C}$  поступает в кольцевое пространство смесителя конвертора метана поз. 110. Воздух, необходимый для процесса, подается центробежным компрессором под давлением не более 3,5 МПа. Содержание примесей в воздухе не должно превышать:

- сернистых соединений (в пересчете на серу) -  $0,05 \text{ мг/м}^3$ ,

- хлора и других галлоидов (в пересчете на хлор) -  $0,01 \text{ мг/м}^3$ ,
- фосфатов (в пересчете на  $\text{PO}_4\text{-3}$ ) -  $0,01 \text{ мг/м}^3$ .

Данные примеси являются каталитическими ядами для катализатора вторичного риформинга и особенно для низкотемпературного катализатора конверсии  $\text{CO}$ » [11].

«Атмосферный воздух всасывается через местный воздухозабор, проходит два фильтра поз. 420, 423, в которых очищается от механических примесей и поступает в герметическую камеру чистого воздуха с объемом, необходимым для выбега компрессора, и затем идет на всас 1-й ступени 4-х секционного компрессора воздуха поз. 402. В холодное время года предусмотрена рециркуляция воздуха с нагнетания после электрозадвижки HCV-402 на обдув сеток всасывающего коллектора. После камеры фильтров очистки воздуха от пыли установлена диафрагма, имеющая отбор на антипомпажный клапан. После сжатия в I, II и III секциях компрессора, воздух охлаждается в кожухотрубчатых теплообменниках обратной водой до температуры не более  $50^\circ\text{C}$ . После сжатия во второй секции воздух с температурой не более  $165^\circ\text{C}$  поступает в кожухотрубчатый воздухоохладитель 2-й секции, где охлаждается водой до температуры не более  $50^\circ\text{C}$ . После холодильника II секции воздух проходит сепаратор поз. 434. Влага, отделившаяся в сепараторе, сбрасывается через регуляторы уровня в промливневую канализацию. В сепараторах имеется сигнализация достижения уровня влаги максимального значения.

На линии нагнетания III ступени компрессора имеются отборы воздуха:

- на установку осушки воздуха КИП через отсечной клапан HCV-411;
- и на технологические нужды.

На линии нагнетания IV ступени компрессора воздух отбирается на ресиверы воздуха КИП поз. 421 в количестве 3-х штук для создания аварийного запаса воздуха на приборы КИПиА» [11].

«При аварийной остановке агрегата закрывается отсекающий клапан НCV-411 на

линии воздуха после III ступени компрессора на ресиверы поз.421 и открываются:

- электрозадвижка НCV-402 на сбросе в атмосферу с нагнетания компрессора;
- клапан НCV-412 на сбросе в атмосферу с нагнетания 2-й ступени компрессора;
- клапан НCV-410 на сбросе в атмосферу с нагнетания компрессора.

Воздух КИП, необходимый для безаварийной остановки агрегата, поступает из ресиверов поз. 421, дросселируется регулятором PRC-450 от давления 3,56 МПа до  $0,7 \div 0,8$  МПа и направляется в блок осушки. Помимо регуляторов PRC-402 и PRC-450, регулирующих давление перед осушкой, имеется также сигнализация минимального давления в коллекторе воздуха КИП после установки осушки. Компрессор оснащен автоматическим регулятором, стабилизирующим давление нагнетания и позволяющим дистанционно снижать производительность, изменяя число оборотов ротора турбины от 100 до 81 %. Дальнейшее регулирование осуществляется путем сброса воздуха через электрозадвижку НCV-402 и глушитель в атмосферу. При пуске и остановке агрегата, а также при снижении расхода воздуха до помпажной зоны, воздух с нагнетания компрессора сбрасывается в атмосферу через глушитель шума поз. 433 автоматически противопомпжным регулятором QCV-44. При срабатывании блокировок групп «АА», «А» и «В» отсекающий клапан НCVA- 410 также сбрасывает воздух в атмосферу через глушитель шума поз. 433. На линии нагнетания II ступени компрессора имеется сброс воздуха в атмосферу через клапан НCV-412, служащий для защиты от помпажа I и II секций при пуске и остановке компрессора» [11].

«После IV секции, сжатый до давления не более 3,5 МПа и с температурой не более 250°C, воздух направляется на процесс.

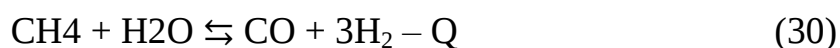
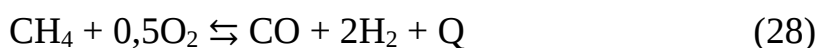
Предусмотрена сигнализация минимальной температуры и блокировка TIARS-3 по запрету подачи технологического воздуха во вторичный риформинг при температуре менее 600°C.

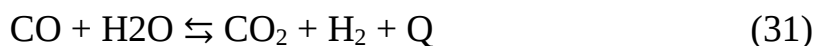
Перед поступлением в конвертор поз. 110 в трубопровод воздуха добавляется водяной пар с соотношением пар : воздух  $\sim 0,1 \text{ м}^3/\text{м}^3$  для защиты змеевиков подогревателя от перегрева и во избежание обратного хода конвертированного газа при остановке агрегата аммиака. В период пуска и остановки агрегата подача пара в линию воздуха необходима также для избежания повышения поверхностной температуры наконечника смесителя. Расход пара регулируется дистанционно из ЦПУ (НСV-1). Паровоздушная смесь нагревается до температуры  $460 \div 500 \text{ }^\circ\text{C}$  в подогревателе БТА трубчатой печи и поступает в смеситель конвертора метана поз. 110 через центральную трубу.

Для предохранения от перегрева катализатора и обеспечения его нормальной работы в конверторе метана над катализатором имеется свободный объем, где проходит горение части конвертированного газа с кислородом воздуха с подъемом температуры до 1200-1245°C.

Затем парогазовая смесь проходит последовательно через слой шестигранных огнеупорных плиток с отверстиями для равномерного распределения газового потока и слой термостойкого алюмохромового катализатора для защиты от воздействия высоких температур.

Процесс конверсии метана осуществляется на катализаторе, под давлением не более 3,2 МПа при температуре на выходе из конвертора не более 1010 °C и объемной скорости (по входящему газу)  $\sim 3900 \text{ час}^{-1}$  по следующим реакциям» [11]:





«Тепло, необходимое для реакции, обеспечивается добавлением воздуха в конвертор метана. Расход воздуха на процесс поддерживается с помощью регулятора (QIRCAS-3) в таком количестве чтобы обеспечить перед отделением синтеза соотношение  $\text{H}_2 : \text{N}_2 \sim 3 : 1$ . Тонкое регулирование соотношения  $\text{H}_2 : \text{N}_2$  осуществляется сбросом воздуха в атмосферу с помощью регулятора (QIRC-4). Предусмотрено автоматическое регулирование процесса синтеза аммиака путем изменения расхода воздуха и азота в конвертор метана поз. 110 с управлением от ЭВМ в зависимости от составов свежего и циркуляционного газов. При этом, с целью повышения точности поддержания заданного соотношения воздуха и азота производится корректировка по расходам сконденсированного жидкого аммиака, свежего и продувочного газов, температуре и давлению конденсации жидкого аммиака (сигналы на ЭВМ поступают с Q - 1, Q - 3, Q - 4, AnR-2, AnR-503, AnR-601, FR-64, Δp – 602.

В целях безопасной работы предусматривается автоматическое закрытие клапана QCV-3 и электрозадвижки HCV-3:

- при падении расхода воздуха в конвертор метана;
- при падении расхода газовой смеси в трубчатую печь и максимальной температуры после трубчатой печи;
- при падении расхода пара перед трубчатой печью;
- при понижении температуры газа над слоем катализатора;
- при падении давления топливного газа, поступающего в печь;
- при падении уровня в паросборнике;
- при понижении разрежения в трубчатой печи при остановке дымососа или 2-х дымососов» [11].

«При этом автоматически открывается клапан HCV-1 на линии подачи защитного пара в трубопровод воздуха по указанным параметрам. Остаточное содержание метана в сухом конвертированном газе после вторичного риформинга поддерживают не более 0,5 %. Содержание метана и

полный состав конвертированного газа ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) контролируется на щите ЦПУ с помощью автоматического газоанализатора.

Конвертированная парогазовая смесь после конвертора метана поз. 110 охлаждается в двух котлах-утилизаторах I ступени поз. 111 А,Б до температуры  $380 \div 480^\circ\text{C}$ , затем в котле-утилизаторе II ступени поз. 112 до температуры  $330 \div 380^\circ\text{C}$  и направляется на конверсию окиси углерода.

Температура газа после котла-утилизатора II ступени поз. 112 поддерживается автоматически перепуском газа по байпасу котла-утилизатора с помощью регулятора (TIRCA-2). Для обеспечения работы регулятора TIS-2 в определенном диапазоне температур имеется ручная заслонка BFV-1 на выходе конвертированного газа из котла-утилизатора поз.112 для перераспределения потока газа через котел-утилизатор поз.112. В котлах-утилизаторах (поз. 111 А,Б; 112) за счет тепла конвертированной парогазовой смеси вырабатывается насыщенный пар давлением  $10,2 \div 10,9$  МПа ( $102 \div 109$  кгс/см<sup>2</sup>)» [11].

«Для защиты метана от высоких температур выходной коллектор трубчатой печи, конвертор метана II ступени и котлы-утилизаторы I ступени футерованы огнеупорным бетоном и снабжены водяными рубашками. Подпитка рубашек производится из линии газового конденсата после отпарной колонны поз.150. Необходимое давление в линии конденсата поддерживается автоматически с помощью регулятора (PIRCA-703). Подача питательной недеаэрированной воды из отделения приготовления питательной воды осуществляется постоянно в небольшом количестве. В теплое время года, при использовании газового конденсата на впрыск в аппараты воздушного охлаждения расход газового конденсата в рубашки сокращается и увеличивается расход питательной недеаэрированной воды из отделения приготовления питательной воды, обеспечивая перелив.

Предусмотрено автоматическое поддержание уровня воды в водяных рубашках конвертора метана 2-й ступени LRAS-1 и котлов-утилизаторов LRAS-21, LRAS-22 с сигнализацией предминимального уровня на щите в

ЦПУ и блокировкой открытия клапанов LCV-1, LCV-21, LCV-22 по минимальному уровню.

Установлены отдельные приборы расходов воды в рубашки QIRA-12, QRA-22, QRA-23, вынесенные в ЦПУ, и замеры температур воды на входе и выходе. В случае прекращения подачи газового конденсата, в рубашки в полном объеме подается питательная недеаэрированная вода из отделения приготовления питательной воды. В рубашках поддерживается постоянный перелив. Конденсат с переливов направляется в сборник парового конденсата поз. 704. На трубопроводе конвертированного газа после котла-утилизатора поз. 112 установлена электрозадвижка HCVA-12 для сброса КГ на факельную установку в период пуска и при аварийных ситуациях» [11].

## **2.2 Выбор и обоснование технического решения по оптимизации процесса**

Направлением оптимизации должно являться увеличение доли азота и водорода и снижение количества прочих компонентов. Для это предлагается поток углекислого газа, получаемый на стадии очистки направить на смешение с метаном, подаваемым в печь риформинга. Таким образом можно добиться смещения равновесия в сторону получения водорода, снизить количество и использовать сбрасываемый в атмосферу углекислый газ.

Также можно изменить конструкцию реактора вторичного риформинга для подачи дополнительного метана на смешение с технологическим воздухом. Таким образом может быть получен дополнительный водород и снижено количество остаточного метана.

Вариант организации процесса вытекает из совместного рассмотрения существующих процессов получения водорода путем гомогенного кислородно-термического крекинга метана и рассмотренного 2-х ступенчатого каталитического.

Предлагается осуществить подачу углекислого газа в линию технологического газа перед вводом его в трубчатую печь. Такой прием применяется на агрегатах синтеза метанола. Диоксид углерода может быть взят с регенератора отделения очистки. Таким образом можно скомбинировать в первичном риформинге процессы паровой и углекислотной конверсии метана. Эффектом данного технического решения будет снижение доли остаточного метана в конвертированном газе, выходящем из печи, помимо этого способ имеет экологическое преимущество в связи с сокращением эмиссии углекислого газа в атмосферу и вовлечения его в технологический цикл. Фактически организуется рецикл диоксида углерода как окислительного агента конверсии углеводородов.

Согласно патенту [25] можно усовершенствовать конструкцию реактора вторичного риформинга, представленного на рисунке 3 и осуществить в нем кислородно-термический крекинг в освободившемся пространстве, если опустить полку с катализатором на 2 м и установить 3-х канальный смеситель, представленный на рисунке 4, в верхнюю его часть, по первому каналу пустить природный газ, по второму воздух от существующего компрессорного агрегата, по третьему синтез-газ со стадии первичного риформинга. Это позволит провести с дополнительным метаном реакцию гомогенного термоокислительного крекинга, а синтез-газ со стадии первичного риформинга будет взаимодействовать не с воздухом непосредственно, а с продуктами окисления метана. Что позволит сохранить водород, содержащийся в синтез-газе первичного риформинга от сгорания в гомогенной зоне. Таким образом увеличится доля водорода в газе, выходящем из шахтного реактора, снизится доля метана и вырастет производительность стадии риформинга в целом.

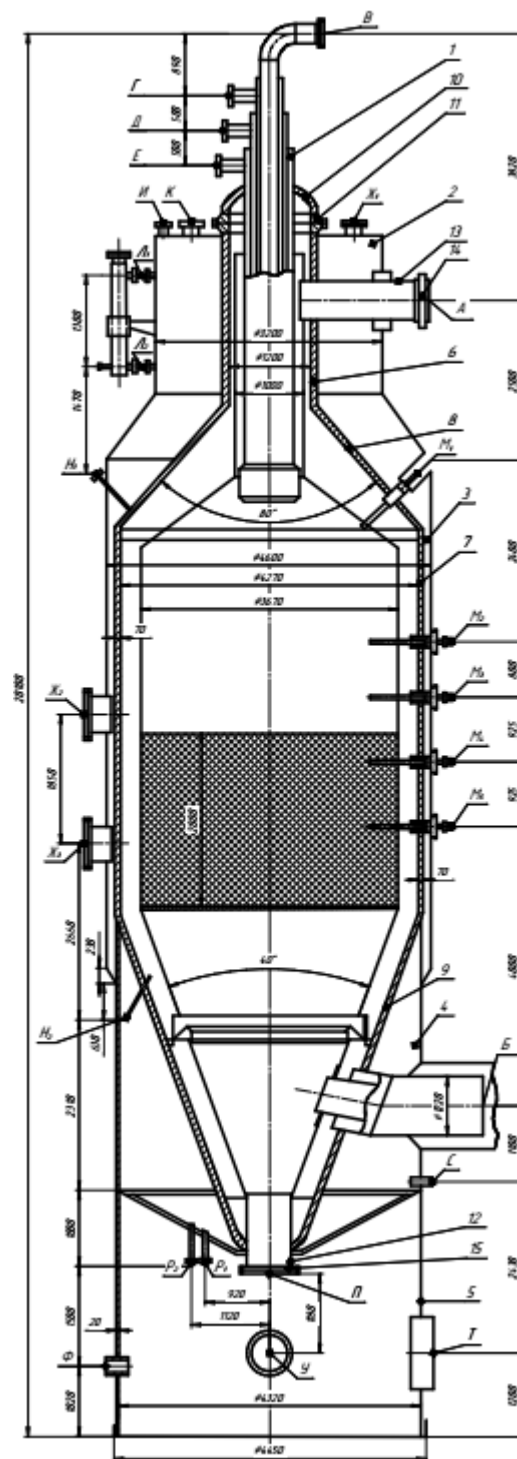


Рисунок 3 - Шахтный реактор с опущенной полкой с катализатором.

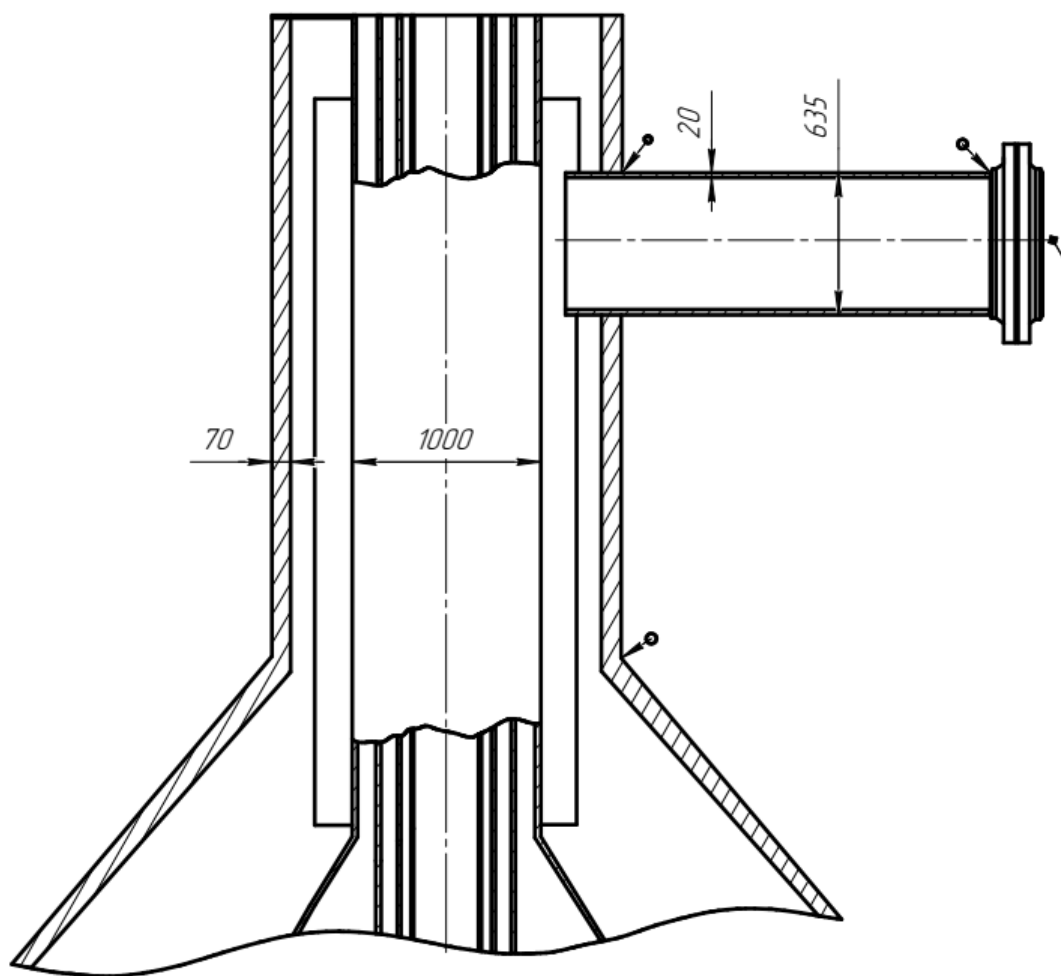


Рисунок 4 - Четырёхканальный смеситель.

Использование трехканального смесителя позволяет дополнительно ввести в зону реакции метан и, таким образом повысить производительность стадии по азот-водородной смеси [2].

Вывод по разделу: Наиболее оптимальным и наименее затратным является вариант оптимизации процесса путем введения дополнительного диоксида углерода на стадию первичного риформинга и изменение конструкции шахтного реактора.

### 3 Расчетная часть

#### 3.1 Расчет материального и теплового балансов

##### 3.1.1 Печь первичного риформинга

В качестве исходного сырья примем газ состав которого приведен в таблице 1

Таблица 1- Состав исходного сырья

| Наименование компонента       | Содержание, % об. |
|-------------------------------|-------------------|
| CO                            | 0,1               |
| N <sub>2</sub>                | 1,4               |
| CH <sub>4</sub>               | 92,5              |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 4,2               |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 0,9               |
| C <sub>4</sub> +              | 0,9               |

Мольное соотношение пар газ принимаем 2,5. Примем содержание метана в выходящем газе равным 10% мол. Этан и более тяжелые углеводороды реагируют полностью. Конечная температура газа 780°C. Состав выходящего потока принимаем равновесным.

Для расчета введем следующие обозначения

V- объем сухого газа на выходе;

a - Содержание  $CO_2$  в выходящем газе;

b- содержание  $CO$  в выходящем газе;

c – содержание  $H_2$  в выходящем газе;

d – количество водяного пара, вступившего в реакцию с углеводородами.

x – количество сжигаемого природного газа

Составим балансовые уравнение по углероду:

$$0,1 + 92,5 + 4,2 \cdot 2 + 0,9 \cdot 3 + 0,4 \cdot 4 + 0,5 \cdot 5 = a + b + 0,1V$$

$$107,8 = a + b + 0,1V \quad (33)$$

Составим балансовые уравнения по водороду:

$$92,5 \cdot 2 + 4,2 \cdot 3 + 0,9 \cdot 4 + 0,4 \cdot 5 + 0,5 \cdot 6 + 250 = c + 0,1V \cdot 2 + (250 - d)$$

$$d = c + 0,2V - 205,2 \quad (34)$$

Составим балансовые уравнения по кислороду

$$0,1 + 0,5 \cdot 250 = a + 0,5b + 0,5(250 - d) \quad (35)$$

$$0,1 = a + 0,5b - 0,5d \quad (36)$$

Объем сухого газа на выходе найдем по уравнениям

$$V = a + b + c + 0,1V + 1,4 \quad (37)$$

$$-1,4 = a + b + c - 0,9V \quad (38)$$

Константа равновесия при температуре 780°C находится по формуле:

$$K_4 = \frac{CO_2 \cdot H_2}{CO \cdot H_2O} \quad (39)$$

Преобразуем ее используя балансовые уравнения

$$K_4 = \frac{a \cdot b}{b(250 - d)} = 1,54 \quad (40)$$

Содержание водорода в выходящем газе определяется по уравнению:

$$c = V - 109,2 \quad (41)$$

Путем подстановки в балансовые уравнения по водороду можно решить его

$$107,7 = 0,5b + 0,1V + 0,5d \quad (42)$$

$$b = 530,4 - 1,4V \quad (43)$$

$$a = 1,3V - 422,6 \quad (44)$$

$$\frac{(1,3V - 422,6) \cdot (V - 109,2)}{(530,4 - 1,4V) \cdot (250 - 1,2V + 315)} = 1,54 \quad (45)$$

$$V = 351,7 \text{ м}^3$$

Используя это значение найдем объемы всех компонентов

$$a = 34,6 \text{ м}^3; b = 38,0 \text{ м}^3; c = 242,5 \text{ м}^3; d = 107 \text{ м}^3$$

Исходя из полученных значений мольное соотношение пар: на выходе из печи будет 0,4066, конверсия метана 67,3%. Параметры выходящего потока конвертированного газа сведены в таблицу 2

Таблица 2 – Состав конвертированного газа

| Компоненты       | Влажный газ    |        | Сухой газ      |        |
|------------------|----------------|--------|----------------|--------|
|                  | м <sup>3</sup> | % мол. | м <sup>3</sup> | % мол. |
| CO <sub>2</sub>  | 34,6           | 6,99   | 34,6           | 9,84   |
| CO               | 38             | 7,68   | 38             | 10,81  |
| H <sub>2</sub>   | 242,5          | 49,02  | 242,5          | 68,95  |
| N <sub>2</sub>   | 1,4            | 0,28   | 1,4            | 0,4    |
| CH <sub>4</sub>  | 35,2           | 7,12   | 35,2           | 10     |
| H <sub>2</sub> O | 143            | 28,91  | -              | -      |
| Итого            | 494,7          | 100    | 351,7          | 100    |

Уравнение теплового баланса

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 \quad (46)$$

$Q_1$  — физическое тепло парогазовой смеси, поступающей в печь;

$Q_2$  — тепло, выделяющееся при сжигании  $x \text{ м}^3$  природного газа;

$Q_3$  — расход тепла на реакции;

$Q_4$  — физическое тепло конвертированного газа на выходе из печи;

$Q_5$  — физическое тепло дымовых газов на выходе из печи;

$Q_6$  — потери тепла в окружающую среду.

Физическое тепло потока определяется по формуле

$$Q_i = G_i \cdot c_i \cdot t_i, \quad (47)$$

Подставим значения в формулу и найдем физическое тепло парогазовой смеси поступающей в реактор

$$Q_1 = 100 \cdot 0,47 \cdot 380 + 250 \cdot 0,373 \cdot 380 = 53200 \text{ кДж}$$

0,47 — средняя теплоемкость природного газа от 0 до 380° кДж/м<sup>3</sup>, °С

0,373 — средняя теплоемкость водяного пара от 0 до 380° кДж/м<sup>3</sup>, °С

Определим теплотворную способность смеси исходя из теплотворной способности компонентов (кДж/м<sup>3</sup>)

$CH_4$  — 8560;  $C_2H_6$  — 15230;  $C_3H_8$  — 21740;  $C_4H_{10}$  — 28340;  $C_5H_{12}$  — 34890;

$$q = 0,925 \cdot 8560 + 0,42 \cdot 15230 + 0,009 \cdot 21740 + 0,004 \cdot 28340 + 0,005 \cdot 34890 = 9040 \text{ кДж}$$

Тогда тепло выделившееся при сжигании кубометра газа найдем по формуле

$$Q_2 = 9040x \quad (48)$$

Тогда приход тепла определится по уравнению

$$53200 + 9040x \quad (49)$$

Тепловой эффект реакции определяется по формуле:

$$Q_3 = \sum Q_{\text{кон.}} - \sum Q_{\text{нач.}} \quad (50)$$

где  $\sum Q_{\text{кон.}}$  — сумма (алгебраическая) теплот образования соединений в копеечной газовой смеси;

$\sum Q_{\text{нач.}}$  — сумма (алгебраическая) теплот образования соединений в исходной газовой смеси;

Подставим значения в формулу:

$$Q_3 = 34,6 \cdot 4200 + 38 \cdot 1180 + 35,2 \cdot 790 + 143 \cdot 2580 - 0,1 \cdot 4200 - 92,5 \cdot 790 - 4,2 \cdot 880 - 0,9 \cdot 1080 - 0,4 \cdot 1310 - 0,5 \cdot 1520 - 250 \cdot 2580 = -137500 \text{ кДж}$$

Подставим значения в формулу и найдем тепло конвертированного газа:

$$Q_4 = 494,7 \cdot 0,37 \cdot 700 = 128100 \text{ кДж}$$

Найдем теоретический расход кислорода на сжигание

$$V_{O_2} = 0,925 \cdot 2 + 0,042 \cdot 3,5 + 0,009 \cdot 5 + 0,004 \cdot 6,5 + 0,005 \cdot 8 = 2,11 \text{ м}^3$$

Тогда объем требуемого воздуха будет:

$$V_{\text{возд}} = \frac{2,11 \cdot 1,25}{0,21} = 12,55 \text{ м}^3$$

Объем азота в воздухе

$$N_z = 12,55 \cdot 0,79 = 9,91 \text{ м}^3$$

Объем кислорода в воздухе:

$$Q_2 = 12,55 \cdot 0,21 = 2,64 \text{ м}^3$$

Тогда объем водяных паров в воздухе будет равен

$$V_{H_2O} = 12,55 \cdot 0,0214 = 0,27 \text{ м}^3$$

где 0,0214 – влажность воздуха при 20°C, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>

Состав дымовых газов при избытке воздуха равным 1,25 приведен в таблице 3

Таблица 3 – Состав дымовых газов

| Компонент             | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | Итого |
|-----------------------|-----------------|----------------|----------------|------------------|-------|
| Объем, м <sup>3</sup> | 1,078           | 0,53           | 9,91           | 2,332            | 13,86 |
| Состав, % об.         | 7,8             | 3,8            | 71,6           | 16,8             | 100   |

Физическое тепло дымовых газов выражается уравнением

$$Q_5 = 13,85x \cdot 0,355 \cdot 800 = 3933x \text{ кДж}$$

Общее уравнение теплового баланса обретает следующий вид:

$$137500 + 128100 + 3933x + 17000 - 282600 + 3933x \text{ кДж}$$

Решив его найдем объем дымовых газов

$$53200 + 9040x = 282600 + 3933x$$

Откуда  $x = V_d = 44,9 \text{ м}^3$

Тепловой баланс процесса сведен в таблицу 4

Таблица 4 – Тепловой баланс трубчатой печи

| Приход тепла                                                        |        |      | Расход тепла                                              |        |      |
|---------------------------------------------------------------------|--------|------|-----------------------------------------------------------|--------|------|
| Наименование                                                        | кДж    | %    | Наименование                                              | кДж    | %    |
| физическое тепло парогазовой смеси, поступающей в печь              | 53200  | 11,6 | расход тепла на реакции                                   | 137500 | 30   |
| тепло, выделяющееся при сжигании $44,9 \text{ м}^3$ природного газа | 406000 | 88,4 | физическое тепло конвертированного газа на выходе из печи | 128100 | 27,9 |
| —                                                                   | —      | —    | физическое тепло дымовых газов на выходе из печи          | 176600 | 38,4 |
| —                                                                   | —      | —    | потери тепла в окружающую среду                           | 17000  | 3,7  |
| Итого                                                               | 459200 | 100  | Итого                                                     | 459200 | 100  |

Из таблицы видно распределение тепловых потоков в общем балансе.

### 3.1.2 Шахтный реактор

Температура смеси, поступающей в реактор  $765^{\circ}\text{C}$ , соотношение  $(\text{CO} + \text{H}_2)/\text{N}_2 = 3,1$ , температура газа на выходе из реактора  $850^{\circ}\text{C}$ . Соотношение между компонентами на выходе соответствуют равновесным [6].

Составим балансовые уравнения по углероду:

$$9,84 + 10,81 + 10 = a + b + 0,005V \quad (51)$$

$$30,65 - a + b + 0,005V \quad (52)$$

Составим балансовые уравнения по водороду:

$$68,95 + 10 \cdot 2 + 40,66 = c + 0,005V \cdot 2 + (40,66 - d) \quad (53)$$

$$88,85 = c + 0,01V - d \quad (54)$$

Составим балансовые уравнения по кислороду:

$$9,84 + 0,5 \cdot 40,66 + 0,21y = a + 0,5b + 0,5 \cdot (40,66 - d) \quad (55)$$

$$15,25 - a + 0,5b - 0,5c - 0,21y \quad (56)$$

Общие балансовые уравнения газа выходящего из реактора примет вид:

$$V = a + b + d + 0,005V + 0,4 + 0,79y \quad (57)$$

$$\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = \frac{b + c}{0,4 + 0,79y} = 3,1$$

Уравнение равновесия примет вид:

$$K_4 = \frac{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2}{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{a \cdot b}{b(40,66 - d)} = 0,87$$

Решаем совместно эти уравнения:

$$V = 31,05 + c + 0,79y \quad (58)$$

$$b = 1,24 - 2,45y \quad (59)$$

$$a = 29,255 + 0,995c - 2,454y \quad (60)$$

$$d = 1,01c + 0,079y - 88,64 \quad (61)$$

$$y = 40,85 - 0,00693c \quad (62)$$

Найдем содержание водорода в выходящем из реактора газе

$$c = 80,26 \text{ м}^3$$

Тогда объемы прочих компонентов исходя из балансовых уравнений будут  $a = 10,25 \text{ м}^3$ ;  $b = 19,69 \text{ м}^3$ ;  $c = -7,26 \text{ м}^3$ ;  $y = 40,29 \text{ м}^3$

Отрицательное значения связанное с водяным паром говорит о том что объем пара полученный при горении водорода в реакторе превышает объем пара пошедшего на реакцию конверсии. Данные по потоку газа покидающему шахтный реактор сведены в таблицу 5 [6].

Таблица 5 – Данные по потоку газа

| Компоненты       | Влажный газ    |        | Сухой газ      |        |
|------------------|----------------|--------|----------------|--------|
|                  | м <sup>3</sup> | % мол. | м <sup>3</sup> | % мол. |
| CO <sub>2</sub>  | 10,25          | 5,36   | 10,25          | 7,16   |
| CO               | 19,69          | 10,31  | 19,69          | 13,76  |
| H <sub>2</sub>   | 80,26          | 42     | 80,26          | 56,07  |
| N <sub>2</sub>   | 32,23          | 16,87  | 32,23          | 22,51  |
| CH <sub>4</sub>  | 0,72           | 0,38   | 0,72           | 0,5    |
| H <sub>2</sub> O | 47,92          | 25,08  | -              | -      |
| Итого            | 191,07         | 100    | 143,15         | 100    |

Уравнение теплового баланса для шахтного реактора можно записать следующим образом:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 \quad (63)$$

$Q_1$  — физическое тепло парогазовой смеси;

$Q_2$  — тепло, выделяющееся при  $0^\circ$ ;

$Q_3$  — физическое тепло подводимого воздуха;

$Q_4$  — физическое тепло выходящей парогазовой смеси;

$Q_5$  — потери тепла в окружающую среду.

Подставим значения в формулу и найдем физическое тепло парогазовой смеси, поступающей в реактор

$$Q_1 = 100 \cdot 0,358 \cdot 685 + 40,7 \cdot 0,391 \cdot 685 = 35400 \text{ кДж}$$

0,358 — средняя теплоёмкость сухой газовой смеси

0 до 685° кДж/м³, °С

0,391 — средняя теплоемкость водяного пара 0 до 685° кДж/м³, °С

Тепло реакции найдем по уравнению:

$$Q_2 = \sum Q_{\text{кон.}} - \sum Q_{\text{нач.}} \quad (64)$$

Подставим значения в формулу

$$Q_2 = 10,25 \cdot 4200 + 19,69 \cdot 1180 + 0,72 \cdot 790 + 47,92 \cdot 2580 - 9,84 \cdot 4200 - 10,81 \cdot 1180 - 10 \cdot 790 - 40,66 \cdot 2580 = 23600 \text{ кДж}$$

Подставим значения в формулу и найдем физическое тепло воздуха поступающего в реактор

$$Q_3 = 40,3 \cdot 0,31 \cdot 50 = 600 \text{ кДж}$$

Тогда общий приход тепла будет:

$$Q_{\text{пр}} = 35400 + 23600 + 600 = 59600 \text{ кДж}$$

Физическое тепло выходящей из реактора парогазовой

$$Q_4 = 191,07 \cdot 0,354 \cdot 850 = 57500 \text{ кДж}$$

0,354 – средняя теплоёмкость парогазовой смеси 0 до 850° кДж/м³, °С

Найдем расход тепла в реакторе

$$Q_p = 57500 + 2100 = 59600 \text{ кДж}$$

Таблица 6 – Тепловой баланс шахтного реактора

| Приход тепла                                              |       |      | Расход тепла                                              |       |      |
|-----------------------------------------------------------|-------|------|-----------------------------------------------------------|-------|------|
| Наименование                                              | кДж   | %    | Наименование                                              | кДж   | %    |
| физическое тепло парогазовой смеси, поступающей в реактор | 35400 | 59,4 | физическое тепло конвертированного газа на выходе из печи | 57500 | 96,5 |
| тепловой эффект реакции                                   | 23600 | 39,6 | потери тепла в окружающую среду                           | 2100  | 3,5  |
| тепло, вносимое воздухом                                  | 600   | 1    | —                                                         | —     | —    |
| Итого                                                     | 59600 | 100  | Итого                                                     | 59600 | 100  |

Используя расчетные данные на 100 м<sup>3</sup> газа рассчитаем материальные балансы реальных реакторов, с учетом расхода метана в трубчатую печь 28000кг/ч. Все соотношения компонентов примем теми же. Материальный баланс трубчатой печи приведен в таблице 7

Таблица 7 – Материальный баланс процесса печи первичного риформинга

| Наименование компонента | Вход      |        | Выход     |        |
|-------------------------|-----------|--------|-----------|--------|
|                         | кг/ч      | %масс  | кг/ч      | %масс  |
| CO <sub>2</sub>         | 62,54     | 0,04   | 29806,45  | 19,06  |
| CO                      | 0,00      | 0,00   | 16292,81  | 10,42  |
| H <sub>2</sub>          | 264,19    | 0,17   | 8921,09   | 5,71   |
| N <sub>2</sub>          | 74,62     | 0,05   | 1896,77   | 1,21   |
| CH <sub>4</sub>         | 28000,00  | 17,91  | 9171,22   | 5,87   |
| Ar                      | 21,48     | 0,01   | 21,00     | 0,01   |
| H <sub>2</sub> O        | 127918,78 | 81,82  | 90232,26  | 57,71  |
| Итого                   | 156341,61 | 100,00 | 156341,61 | 100,00 |

Конвертированный газ направляется в шахтный реактор, где смешивается с воздухом и происходит паровоздушная конверсия. Материальный баланс шахтного реактора представлен в таблице

Таблица 8 – Материальный баланс шахтного реактора

| Наименование компонента | Вход      |        | Выход    |          |
|-------------------------|-----------|--------|----------|----------|
|                         | кг/ч      | %масс  | кг/ч     | %масс    |
| CO <sub>2</sub>         | 29807,69  | 13,04  | 31789,98 | 13,91091 |
| CO                      | 16296,90  | 7,13   | 30309,37 | 13,26301 |
| H <sub>2</sub>          | 8920,68   | 3,90   | 10188,77 | 4,458481 |
| N <sub>2</sub>          | 56371,26  | 24,67  | 56362,6  | 24,66358 |
| CH <sub>4</sub>         | 9159,85   | 4,01   | 429,4293 | 0,187913 |
| Ar                      | 992,32    | 0,43   | 992,1649 | 0,434159 |
| O <sub>2</sub>          | 16752,35  | 7,33   | 0        | 0        |
| H <sub>2</sub> O        | 90224,55  | 39,48  | 98453,29 | 43,08195 |
| Итого                   | 228525,61 | 100,00 | 228525,6 | 100      |

С учетом выбранного способа оптимизации процесса во входящий поток добавляется дополнительный углекислый газ. Материальный баланс печи первичного риформинга с учетом оптимизации представлен в таблице

Таблица 9 – Материальный баланс оптимизированной печи первичного риформинга

| Наименование компонента | Вход      |        | Выход     |        |
|-------------------------|-----------|--------|-----------|--------|
|                         | кг/ч      | %масс  | кг/ч      | %масс  |
| CO <sub>2</sub>         | 15062,54  | 9,23   | 34164,95  | 20,93  |
| CO                      | 0,00      | 0,00   | 30488,77  | 18,68  |
| H <sub>2</sub>          | 264,19    | 0,16   | 10028,39  | 6,14   |
| N <sub>2</sub>          | 1955,03   | 1,20   | 1919,59   | 1,18   |
| CH <sub>4</sub>         | 28000,00  | 17,15  | 5281,52   | 3,24   |
| Ar                      | 21,48     | 0,01   | 21,25     | 0,01   |
| H <sub>2</sub> O        | 117918,78 | 72,24  | 81317,54  | 49,82  |
| Итого                   | 163222,01 | 100,00 | 163222,01 | 100,00 |

В шахтный реактор добавляется дополнительное количество метана и происходит паровоздушная конверсия. Материальный баланс шахтного реактора с учетом оптимизации представлен в таблице

Таблица 10 – Материальный баланс оптимизированного шахтного реактора

| Наименование компонента | Вход      |        | Выход     |          |
|-------------------------|-----------|--------|-----------|----------|
|                         | кг/ч      | %масс  | кг/ч      | %масс    |
| CO <sub>2</sub>         | 34164,95  | 14,26  | 33631,93  | 14,03618 |
| CO                      | 30488,77  | 12,72  | 32479,5   | 13,55521 |
| H <sub>2</sub>          | 10028,39  | 4,19   | 11982,97  | 5,001053 |
| N <sub>2</sub>          | 56835,11  | 23,72  | 56835,11  | 23,71994 |
| CH <sub>4</sub>         | 9235,22   | 3,85   | 450,2585  | 0,187914 |
| Ar                      | 1000,48   | 0,42   | 1000,48   | 0,417548 |
| O <sub>2</sub>          | 16890,20  | 7,05   | 0         | 0        |
| H <sub>2</sub> O        | 80966,96  | 33,79  | 103228,7  | 43,08215 |
| Итого                   | 239610,08 | 100,00 | 239610,08 | 100,00   |

Видно, что выход водорода возрастает на 1794 кг/ч, при сохранении стехиометрического соотношения с азотом.

### 3.2 Расчет трехканального смесителя

Введение в конструкцию реактора трехканального смесителя позволит выдерживать мольное соотношение подачи метан : кислород - 1:1, что позволяет поддерживать температуру и вместе с этим получать водород по реакции крекинга со степенью превращения метана около 65 %. Процесс возможен, благодаря высокой его скорости.

Реализация предлагаемого режима комбинированной работы вторичного риформинга может быть осуществлена в том же реакторе, в котором заменяется 2-х канальный смеситель на 3-х канальный.

По внутреннему каналу будет поступать дополнительный метан в объемах, достаточных для создания необходимой температуры в реакционной зоне, и для термического крекинга в водород в пустом объеме верхней зоны реактора. По второму каналу будет поступать воздух от существующего компрессора. По 3-му каналу планируется подача конвертированного газа первой стадии риформинга.

Расчёт диаметра трубопроводов ввода сырья в шахтный реактор.

Данные для расчета приведены в таблице.

Таблица 11 - Расчетные параметры смесителя

| Параметр                                              | значение |
|-------------------------------------------------------|----------|
| Расход природного газа, $\text{нм}^3/\text{ч}$        | 17000    |
| Расход воздуха, $\text{нм}^3/\text{ч}$                | 17000    |
| Расход конвертированного газа, $\text{нм}^3/\text{ч}$ | 24000    |
| Температура подаваемого газа, $^{\circ}\text{C}$      | 530      |
| Рабочее давление, $\text{кгс}/\text{см}^2$            | 75       |

Расчет реальных плотностей газов, подаваемых в реактор. [15]  
 Формула расчета (на основании уравнения Клапейрона) выглядит следующим образом:

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{T_0 \cdot P}{T \cdot P_0} \quad (65)$$

где  $\rho$  – реальная плотность газа, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_0$  – плотность газа при нормальных условиях, равная  $\frac{M}{22,4}$ , кг/м<sup>3</sup>;

$M$  – молекулярная масса газа, кг/кмоль;

$T_0$  – температура при нормальных условиях, равная 273 К, К;

$T$  – температура подаваемого газа, К;

$P_0$  – давление при нормальных условиях, равное 1 кгс/см<sup>2</sup>, кгс/см<sup>2</sup>;

$P$  – рабочее давление смесителя, кгс/см<sup>2</sup>. [15]

Так как подаваемый природный газ на 83-98 % состоит из метана, следовательно и расчет реальной плотности будет проведен относительно его.

$$\rho_m = \frac{16 \cdot 273 \cdot 75}{22,4 \cdot (530 + 273) \cdot 1} = 18,213 \text{ кг/м}^3$$

Расчет реальной плотности воздуха

$$\rho_v = \frac{32 \cdot 273 \cdot 75}{22,4 \cdot (530 + 273) \cdot 1} = 36,426 \text{ кг/м}^3$$

Расчет реальной плотности конвертированного газа

$$\rho_k = \frac{44 \cdot 273 \cdot 75}{22,4 \cdot (530 + 273) \cdot 1} = 50,086 \text{ кг/м}^3$$

2) Перевод объемных расходов, подаваемых газов в реальные расходы.  
Формула расчета написана ниже: [26]

$$V_p = \frac{\rho_0 \cdot V_H}{\rho} \quad (66)$$

где  $V_p$  – реальный расход газа, м<sup>3</sup>/ч;

$\rho$  – реальная плотность газа, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_0$  – плотность газа при нормальных условиях, равная  $\frac{M}{22,4}$ , кг/м<sup>3</sup>;

$M$  – молекулярная масса газа, кг/кмоль;

$V_H$  – объемный расход газа, нм<sup>3</sup>/ч.

Перевод объемного расхода природного газа в реальный расход

По формуле (66) будет проведен данный расчет.

$$V_{pm} = \frac{16 \cdot 17000}{22,4 \cdot 18,213} = 666,714 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Перевод объемного расхода воздуха в реальный расход

$$V_{pv} = \frac{32 \cdot 17000}{22,4 \cdot 36,426} = 666,714 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Перевод объемного расхода конвертированного газа в реальный расход

$$V_{pk} = \frac{44 \cdot 5600}{22,4 \cdot 50,086} = 219,622 \text{ м}^3/\text{ч}$$

При проектировании диаметра трубопровода, по которому будет подаваться какой-либо компонент, необходимо расчет вести с запасом. В

случае данной дипломной работы реальные расходы будут равны: для природного газа и воздуха, - 670 м<sup>3</sup>/ч; для конвертированного газа - 220 м<sup>3</sup>/ч.

Диаметры трубопроводов подачи компонентов в конвертор необходимо выбирать, исходя из диаметра горловины реактора, т.е. где будет вварен 3-х канальный смеситель: D = 1200 мм. Однако диаметр последнего трубопровода, в целях удобства монтажа и последующего обслуживания проектируемого смесителя, должен быть подобран так, чтобы соответствовать своему назначению и отличаться на некую величину. Эта величина составляет минимум 500 мм, т.е. диаметр последнего трубопровода не должен превышать 1200-500 = 700 мм.

Данный расчет проводится с помощью формулы (3.7):

$$d = \sqrt{\frac{V_p}{0,785 \cdot w}} \quad (67)$$

где d – внутренний диаметр трубопровода, мм;

$V_p$  – реальный расход газа, м<sup>3</sup>/с;

w – скорость на выходе из трубы конвертора, равная 45 м/с (в существующем конверторе), м/с.

Расчет диаметра трубопровода подачи метана

Расчет проводится по формуле:

$$d_m = \sqrt{\frac{670/3600}{0,785 \cdot 45}} = 73 \text{ мм} = 0,073 \text{ м}$$

Так как внутри трубопровода воздуха располагается трубопровод метана, то для определения диаметра трубопровода подачи воздуха

необходимо воспользоваться формулой расчета площади поперечного сечения:

$$F = \frac{V_p}{w} \quad (68)$$

где  $F$  – площадь поперечного сечения,  $\text{м}^2$ ;

$V_p$  – реальный расход газа,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$w$  – скорость на выходе из трубы конвертора, равная  $45 \text{ м/с}$

$$F_{\text{в}} = \frac{670/3600}{45} = 0,0041 \text{ м}^2$$

Для определения диаметра трубопровода подачи воздуха необходимо вычислить площадь поперечного сечения трубопровода подачи метана в конвертор по формуле

$$F = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad (69)$$

где  $F$  – площадь поперечного сечения (круга) трубопровода,  $\text{м}^2$ ;

$d$  – диаметр трубопровода подачи метана,  $\text{м}$ ;

Площадь поперечного сечения трубопровода метана равна:

$$F_1 = \frac{3,14 \cdot 0,073^2}{4} = 0,004183 \text{ м}^2$$

Сложение найденных площадей поперечных сечений в сумме даст площадь поперечного сечения трубопровода воздуха:

$$F_2 = 0,0041 + 0,004183 = 0,008283 \text{ м}^2$$

По формуле определяется диаметр трубопровода подачи воздуха:

$$d_2 = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,008283}{3,14}} = 0,103 \text{ м}$$

Расчет диаметра трубопровода подачи пара

Аналогичным образом определяется данный диаметр, но скорость подачи для пара и углекислого газа больше скорости подачи природного газа в 1,5 раза, т.е.  $w = 67,5 \text{ м/с}$ .

Площадь поперечного сечения подачи пара по формуле равна  $F = 0,0009053 \text{ м}^2$ .

Площадь поперечного сечения трубопровода подачи воздуха по формуле равна  $F = 0,008328 \text{ м}^2$ .

Площадь поперечного сечения трубопровода подачи конвертированного газа равна:

$$F_3 = 0,0009053 + 0,008328 = 0,0092333 \text{ м}^2$$

Диаметр трубопровода подачи пара равен  $d = 1,008 \approx 1 \text{ м}$ .

Вывод по разделу: Таким образом для при реализации оптимизированной схемы необходима подача 15000 кг/ч диоксида углерода, 4000 кг/ч метана. Результатом будет увеличение выработки по водороду на 1794 кг/ч. Необходима установка трехканального смесителя в шахтный реактор трехканального смесителя внешним диаметром 1м.

## Заключение

Стадия получения синтез-газа является основной в производстве аммиака, она наиболее энергозатратна и оказывает влияние на устройство последующей технологической цепочки. Ее оптимизация может принести наиболее существенные технические результаты. На основе проведенного анализа было выбрано и обосновано наиболее целесообразное техническое решение по оптимизации процесса.

Предложенная в работе оптимизация технологии риформинга метана, заключающаяся в подачи диоксида углерода в количестве 15000 кг/ч на стадию первичного риформинга метана и изменение конструкции шахтного реактора вторичного риформинга с подачей дополнительно 4000 кг/ч, позволяют повысить производительность установки по водороду на 17,6%. Показано что подача углекислого газа с отделения очистки необходима для протекания побочной реакции метана с углекислым газом и смещения термодинамического равновесия в реакторе первичного риформинга.

Обосновано использование 3х канального смесителя, для совместной подачи дополнительного количества метана, технологического воздуха и конвертированного газа в реактор вторичного риформинга, что также поможет получить дополнительное количество водорода.

Разработанные технологические решения позволяют значительно повысить показатели технико-экономические показатели процесса, а также более рационально и экологично использовать отделение риформинга агрегата синтеза аммиака для переработки диоксида углерода, который является парниковым газом.

Работа имеют практическую значимость и может быть использована при модернизации существующих производств аммиака. Предложенные методы и решения могут быть также адаптированы для оптимизации других химико-технологических процессов, что открывает широкие перспективы для дальнейших исследований и разработок в данной области.

## Список используемых источников

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия [Текст]: учебное пособие / Н. С. Ахметов. — М.: Высшая школа, 2001. — 337 с.
2. Балабоков О.С. Очистка газов в химической промышленности. Процессы и аппараты [Текст] / О.С. Балабоков, Л.Ш. Балтабаев. — М.: Химия, 2011. — 256 с.
3. Белов, С. В. Охрана окружающей среды [Текст]: учебное пособие / С. В. Белов. — М.: Высш. шк., 2011. — 319 с.
4. Бродянский, В.М. Вопросы термодинамического анализа [Текст]: учебное пособие / В.М. Бродянский. - М.: “Мир”, 2010. — 275 с.
5. Буданов Ю.Н. Инструкции по охране труда и пожарной безопасности для работающих в ОАО «Тольяттиазот». — Тольятти, 2002. — 136 с.
6. Гринберг, Я.И. Проектирование химических производств [Текст] / Я.И. Гринберг. М.: Химия, 2010. — 83 с.
7. Гумеров А. М. Математическое моделирование химико-технологических процессов [Электронный ресурс]: учеб. пособие / А. М. Гумеров. - Изд. 2-е, перераб. - Санкт-Петербург : Лань, 2014. - 176 с.
8. Гушин, А.Д. Каталитическая конверсия природного газа [Текст] / А.Д. Гушин. — М.: “Химия”, 2010. — 232 с.
9. Демиденко, И.М. Катализаторы и процессы с их применением в азотной промышленности [Текст] / И.М. Демиденко. — Горловка, 2018. — 183 с.
10. Дытнерский, Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию [Текст] /. Ю.И. Дытнерский. — М.: Химия, 2013. — 546 с.
11. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии [Текст] / Ю.И. Дытнерский. — М.: Химия, 2013. — 272 с.

12. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе [Текст] / С.Л. Киперман. – М.: “Химия”, 1979. – 352 с.
13. Кобринец В.П. Автоматика, автоматизация и автоматизированные системы управления технологическими процессами [Текст]: учеб. - метод. пособие / В.П. Кобринец, В.Д. Лебедев, В.Я. Максимов. – Минск, БГТУ, 2007. – 83 с.
14. Кузнецов Л.Д. Синтез аммиака [Текст] / Л.Д. Кузнецов. – М.: “Химия”, 2002. – 296 с.
15. Кутепов А. М. Общая химическая технология [Текст] / А. М. Кутепов. – М.: «Высшая школа», 2000. – 522 с.
16. Лейбуш, А.Г. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов [Текст] / А.Г. Лейбуш. – М.: “Химия”, 2011. – 288 с.
17. Патент № 2357919С1 Российская Федерация, МПК C01B3/38, B01J 35/08. Способ получения синтез-газа, обогащенного водородом и моноксидом углерода путем каталитического риформинга углеводородсодержащего сырья : № 2008100429/15: заявл. 10.09.2008 : опубл. 10.06.2009/ Обысов А.В.
18. Патент № 2344069С2 Российская Федерация, МПК C01B3/38, B01D 53/047, B01J 7/00, C01B 3/48, C01B 3/56, C01B 31/20. Способ получения водорода из газа, содержащего метан, в частности природного газа, и установка для осуществления способа : № 2006106217/15: заявл. 24.07.2004 : опубл. 20.01.2009/ Блуменфельд М.
19. Патент № 2674971С1 Российская Федерация, МПК C01B3/50. Аппарат и способ получения водородсодержащего газа : № 2017142884 : заявл. 12.07.2017 : опубл. 13.12.2018/ Аксютин О.Е.
20. Патент № 2571149С1 Российская Федерация, МПК C01B3/00. Реактор конверсии метана : № 2014123395/0 : заявл. 06.09.2014 : опубл. 20.12.2020/ Столяревский А.Я.
21. Патент № 1754644А1 Российская Федерация, МПК C01B3/36,

B01J 8/02, C01B 3/38. Способ получения синтез-газа для производства аммиака и шахтный реактор для его осуществления: № 4832415: заявл. 01.06.1990 : опубл. 15.08.1992/ Щукин В.П.

22. Павлов, К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии [Текст] / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – Л.: Химия, 2001. – 576 с.

23. Позин М.Е. Расчеты по технологии неорганических веществ [Текст]: учеб. пособие / Б.А. Копылев, Г.В. Бельченко, Л.Я. [и др.]; под общ. ред. М.Е. Позина. – Л.: Химия, 1966. – 640 с.

24. Практическая химическая кинетика [Электронный ресурс]: Химическая кинетика в задачах с решениями: учеб. пособие / под общ. ред. М. Я. Мельникова. - Москва: Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, 2006. - 591 с.

25. Ривкин, С. Л. Термодинамические свойства газов [Текст] / С. Л. Ривкин. – М.: Энергоатомиздат, 2007. – 288 с.

26. Семиохин И.А. Кинетика химических реакций [Текст]: учебное пособие / И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, А.И. Осипов– М.: Изд-во МГУ, 2015. – 351 с.

27. Семенов В.П. Производство аммиака [Текст] / В.П. Семенов. – М.: “Химия”, 2015. – 231 с.

28. Степанов А.П. Получение водорода и водородсодержащих газов [Текст] / А.П. Степанов. – М.: “Наукова думка”, 2012. – 297 с.

29. Тетеревков А.И. Оборудование заводов неорганических веществ [Текст]: сборник задач/ А.И. Тетеревков, В.В. Печковский, Л.В. Новосельская. – Минск.: Высшая школа, 1984. – 96 с.

30. Inbamrung P., Sornchamni T., Prapainainar C., Tungkamani S., Narataruksa P., Jovanovic G.N. // Energy. 2018. V. 152. P. 383.

31. Machhammer O. Financial and Ecological Evaluation of Hydrogen Production Processes on Large Scale / O. Machhammer, A. Bode, W. Hormuth // Chem. Eng. Technol. — 2016. — 39 (6). — P. 1185-1193.

32. Chen C.-J. The Thermal Decomposition of Methane. II. Secondary Reactions, Autocatalysis and Carbon Formation; Non-Arrhenius Behaviour in the Reaction of CH<sub>3</sub> with Ethane / C.-J. Chen, M.H. Back, R.A. Back // Can. J. Chem. — 1976. — № 54 (20). — P. 3175-3184.
33. Palmer H.B. Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of Methane in a Flow System / H.B. Palmer, J. Lahaye, K.C. Hou // J. Phys. Chem. — 1968. — 72 (1). — P. 348-353.
34. Azzaro-Pantel C. Hydrogen Supply Chains: Design, Deployment and Operation / C. Azzaro-Pantel. — London: Elsevier Ltd, 2018.
35. Shah M. Hydrogen from Natural Gas / M. Shah, P. Mondal, A.K. Nayak [et al.] // Sustainable Util. Nat. Resour. — 2017. — P. 82-120.
36. Lougou G.B. Analysis of CO<sub>2</sub> Utilization into Synthesis Gas Based on Solar Thermochemical CH<sub>4</sub>-reforming / G.B. Lougou, Y. Shuai, G. Chaffa [et al.] // J. Energy Chem. — 2019. — № 28. — P. 61-72.