

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

Институт Химии и Инженерной Экологии
(наименование института полностью)

Кафедра « Химия, химические процессы и технологии »
(наименование кафедры)

18.04.01 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки)

«Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза»
(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему Модернизация отделения риформинга
производства
аммиака

Студент

И.Д. Макаров

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

Г.И. Остапенко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Консультанты

Ю.В. Чариков

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель программы

д.х.н., профессор,

Г.И.

Остапенко

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

(личная подпись)

« » 20 Г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

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

(личная подпись)

« » 20 Г.

Тольятти 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 5 |
| 1.1. Краткая характеристика технологии получения аммиака | 5 |
| 1.2. Характеристика других отделений установки производства аммиака. .. | 7 |
| 1.3. Риформинг | 19 |
| 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ГЛУБОКОЙ МОДЕРНИЗАЦИИ ОТДЕЛЕНИЯ РИФОРМИНГА ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА | 51 |
| 2.1. Существующая схема работы АМ-76 | 51 |
| 2.2. Предложения по модернизации АМ-76..... | 53 |
| 3. РАСЧЁТНАЯ ЧАСТЬ | 55 |
| 3.1 Печь первичного риформинга | 55 |
| 3.1.1. Расчёт материального баланса I риформинга. | 55 |
| 3.1.2. Материальный баланс горения топливного газа на инжекционных горелках..... | 57 |
| 3.1.3. Материальный баланс реакции на горелках с принудительной подачей воздуха | 60 |
| 3.1.4. Тепловой баланс реакции на горелках с принудительной подачей | 63 |
| 3.1.5. Тепловой баланс реакции на инжекционных горелках | 65 |
| 3.1.6. Расчет количества воздуха, необходимого для горения..... | 67 |
| 3.1.7. Расчет теплообменника для воздуха..... | 68 |
| 3.2 Вторичный риформинг | 72 |
| 3.2.1. Расчёт материального баланса вторичного риформинга..... | 72 |
| 3.2.2. Расчет 3-х канального смесителя | 72 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 82 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ | 83 |

ВВЕДЕНИЕ

По объемам производства аммиак занимает одно из первых мест. Ежегодно во всем мире получают около 100 миллионов тонн этого соединения. Аммиак используется для производства азотной кислоты (HNO_3), которая идет на производство удобрений и множества других продуктов; азотсодержащих солей $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{NaNO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$, мочевины, синильной кислоты.

В настоящее время работа в направлении дальнейшего увеличения производительности аммиака как никогда актуальна. А увеличение производительности, в свою очередь, напрямую зависит от увеличения азот-водородной смеси. Задача этого диплома состоит в модернизации процессов первичного и вторичного риформинга с целью увеличения производительности, экологичности, экономности процесса синтеза аммиака.

Значение аммиака велико не только в производстве удобрений, а также и в других отраслях. В холодильной технике используется в качестве холодильного агента (R717). В медицине, чаще называемый нашатырным спиртом, 10 % раствор аммиака, применяется при состояниях обморока. Аммиак используется также для получения синтетических волокон, например, нейлона и капрона. В легкой промышленности он используется при очистке и крашении хлопка, шерсти и шелка. В нефтехимической промышленности аммиак используют для нейтрализации кислотных отходов, а в производстве природного каучука аммиак помогает сохранить латекс в процессе его перевозки от плантации до завода. В сталелитейной промышленности аммиак используют для азотирования – насыщения поверхностных слоев стали азотом, что значительно увеличивает ее твердость.

Цели: увеличение производительности и энерго-эффективности отделения риформинга агрегата синтеза аммиака АМ-76.

Задачи:

- 1) Обоснование подачи CO_2 в печь риформинга
- 2) разработка и усовершенствование конструкции смесителя аппарата вторичного риформинга
- 3) Модернизация горелочных устройств печи первичного риформинга

В данной работе проанализирована технология положенная в основу агрегата АМ-76, выявлены недостатки технологической схемы, предложены пути их устранения.

В данной работе представлена разработка трехканального смесителя и введение грязной фракции углекислого газа с отделения очистки в отделение риформинга. Это поможет нам снизить техногенную нагрузку на окружающую среду и увеличить выход водорода после отделения риформинга, что может значительно повлиять на выработку агрегата АМ-76.

В 1 главе приводится краткая характеристика технологии получения аммиака и отделений его производства.

Во 2 главе предложены технологические решения глубокой модернизации отделения риформинга.

В 3 главе представлена расчетная часть всей нашей модернизации, а также сделано заключение.

Настоящий дипломный проект представлен на 87 страницах и содержит 10 таблиц, 7 иллюстраций. Для написания использовалось 30 источников литературы.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Краткая характеристика технологии получения аммиака.

Аммиак является одним из наиболее производимых неорганических химических веществ. В мире насчитывается множество крупных предприятий по производству аммиака, в 2010 году в общей сложности был произведен 131 миллион тонн азота (что эквивалентно 159 миллионам аммиака) [1]. Китай произвел 32,1% от общемировой выработки, за ним следуют Индия - 8,9%, Россия - 7,9%, США - 6,3%. Более 80% произведенного аммиака используется для производства удобрений для сельскохозяйственных культур. Аммиак также используется при производстве пластмасс, волокон, взрывчатых веществ, азотной кислоты (через процесс Оствальда) и промежуточных продуктов для красителей и фармацевтических препаратов.

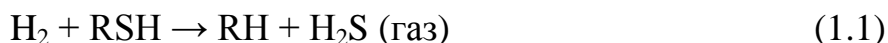
До начала Первой мировой войны большая часть аммиака производилась путем сухой перегонки азотистых растительных и животных продуктов; путем восстановления азотистой кислоты и нитритов водородом; а также разложением аммониевых солей щелочными гидроксидами или оксидом кальция – наиболее широко используемой солью являлся хлорид аммония.

Сегодня, наибольшая часть аммиака производится в больших масштабах по процессу Габера с мощностью до 3300 метрических тонн в сутки. В этом процессе газы N_2 и H_2 реагируют при давлениях около 200 ат.

Типичная современная установка по производству аммиака сначала преобразует природный газ (то есть метан) или СНГ (сжиженные нефтяные газы, такие как пропан и бутан), или нефтяную нефть в газообразный водород. Способ получения водорода из углеводородов известен как паровой риформинг [2]. Затем водород объединяется с азотом для получения аммиака в процессе Габера-Боша.

Начиная с исходного сырья - природного газа, процессы, используемые при производстве водорода, следующие:

- Первой стадией процесса является удаление соединений серы из исходного сырья, поскольку сера дезактивирует катализаторы, используемые на последующих стадиях. Удаление серы ведётся через каталитическое гидрирование для превращения соединений серы в исходном сырье в газообразный сероводород:



- Затем газообразный сероводород адсорбируется и удаляется путем пропускания его через слои оксида цинка, где он превращается в твердый сульфид цинка:



- Затем используют каталитический паровой риформинг обессеренного сырья для образования водорода и монооксида углерода:

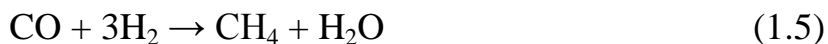


- Следующим шагом является конверсия окиси углерода для превращения монооксида углерода в диоксид углерода и получения ещё большего количества водорода:



- Затем углекислый газ удаляют либо абсорбцией в водных растворах этаноламина, либо адсорбцией в адсорберах под давлением (PSA) с использованием проприетарных твердых адсорбционных сред.

- Последней стадией получения водорода является каталитическое метанирование для удаления любых небольших остаточных количеств монооксида углерода или двуокиси углерода из водорода:



Для получения целевого конечного продукта – аммиака, водород затем каталитически реагирует с азотом (полученным из технологического

воздуха) с образованием безводного жидкого аммиака. Эта стадия известна как цикл синтеза аммиака (также называемая процессом Габера-Боша):



Из-за природы (обычно многокомпонентного магнетита) катализатора, используемого в реакции синтеза аммиака, в синтез-газе (смесь водорода и азота) допускаются очень низкие уровни кислородсодержащих соединений (особенно CO, CO₂ и H₂O). Относительно чистый азот может быть получен путем разделения воздуха, но может потребоваться дополнительное удаление кислорода.

Из-за относительно низкой конверсии за один проход (обычно менее 20%) требуется большой поток рециркуляции. Это может привести к накоплению инертных газов в контурном газе.

Каждая операция парового риформинга, конверсии окиси углерода, удаления двуокиси углерода и метанирования работает при абсолютном давлении около 25-35 ат, а контур синтеза аммиака работает при абсолютном давлении в диапазоне от 60 до 180 ат в зависимости от того, какая конструкция используется. Существует множество инженерных и строительных компаний, которые предлагают патентованные проекты для установок по производству аммиака. Haldor Topsøe из Дании, Thyssenkrupp Industrial Solutions GmbH из Германии, Ammonia Casale из Швейцарии и Kellogg Brown & Root из США являются одними из самых опытных компаний в этой области.

1.2. Характеристика других отделений установки производства аммиака.

Описываемый ниже процесс получения аммиака основан на технологии Haldor Topsøe.

Этапы процесса, связанные с производством аммиака:

- Сероочистка и риформинг

- Конверсия монооксида углерода
- Удаление двуоксида углерода
- Метанирование
- Цикл синтеза аммиака
- Охлаждение аммиака
- Извлечение аммиака
- Восстановление технологического конденсата
- Паровая система

Ниже приведены описания различных этапов процесса:

Сероочистка. Сырьевой природный газ содержит незначительное количество соединений серы, которые необходимо удалить, чтобы избежать отравления катализатора риформинга в первичном риформинге и низкотемпературного катализатора сдвига в конвертере CO. Катализатор конверсии низкотемпературного сдвига, в частности, используемый в конвертере LP, чувствителен к дезактивации серой и серосодержащими соединениями. Природный газ сжимается до 45 кг/см² и смешивается с газом, идущим с рецикла, который содержит H₂, и нагревается до 400 °C в конвективной зоне печи первичного риформинга. Смесь горячего природного газа вместе с рециркулирующим H₂ поступает в гидрогенератор, который заполнен катализатором для процесса гидрирования, где серосодержащие органические соединения превращаются в H₂S. H₂S абсорбируется на специально подготовленном катализаторе на основе оксида цинка, содержащемся в поглотителе серы. Количество серы, содержащейся в исходном сырье, снижается до очень низкого уровня, 0.05-0.1 м.д.

Риформинг. Риформинг углеводородного сырья происходит в два этапа - сначала в первичной установке для риформинга, а затем в автотермическом каталитическом вторичном риформинге. Углеводородное сырье, поступающее из установки сероочистки, смешивается с паром. Соотношение пар/углерод равно 3.0. Реакционную смесь предварительно нагревают в камере, расположенной в секции регенерации отработанного

тепла первичной печи риформинга, перед входом в каталитические трубки первичного риформинга, где она превращается в водород, монооксид углерода и диоксид углерода за счёт реакции внутри заполненных катализатором труб риформинга. Во вторичном риформинге добавляется предварительно нагретый технологический воздух, и тепло, генерируемое таким образом при сжигании водорода риформированного газа, используется для подведения тепла, необходимого для конверсии остаточного метана, поступающего из первичного риформинга. Концентрация метана в выходном газе вторичного риформинга составляет около 0,3 об.% (на сухой газ). Ниже кратко описывается блок риформинга, состоящий из первичной риформинг-установки с секцией отработанного тепла и вторичной риформинг-установки:

Первичный риформинг.

Природный газ, очищенный от сернистых соединений, после выхода из аппаратов сероочистки с температурой 370-375°C и давлением примерно 39 кгс/см², смешивается с водяным паром температурой 380°C и давлением 40 кгс/см², после чего идет на подогрев в змеевик парогазовой смеси конвекционной зоны печи первичного риформинга, где происходит его прогрев до 510°C затем через распределительный коллектор поступает в реакционные трубы (504 шт.) первичного риформинга. (рис.1.2). Там происходит конверсия природного газа, температура на выходе из труб составляет около 820°C, это зависит от типа катализатора и продолжительности его работы.

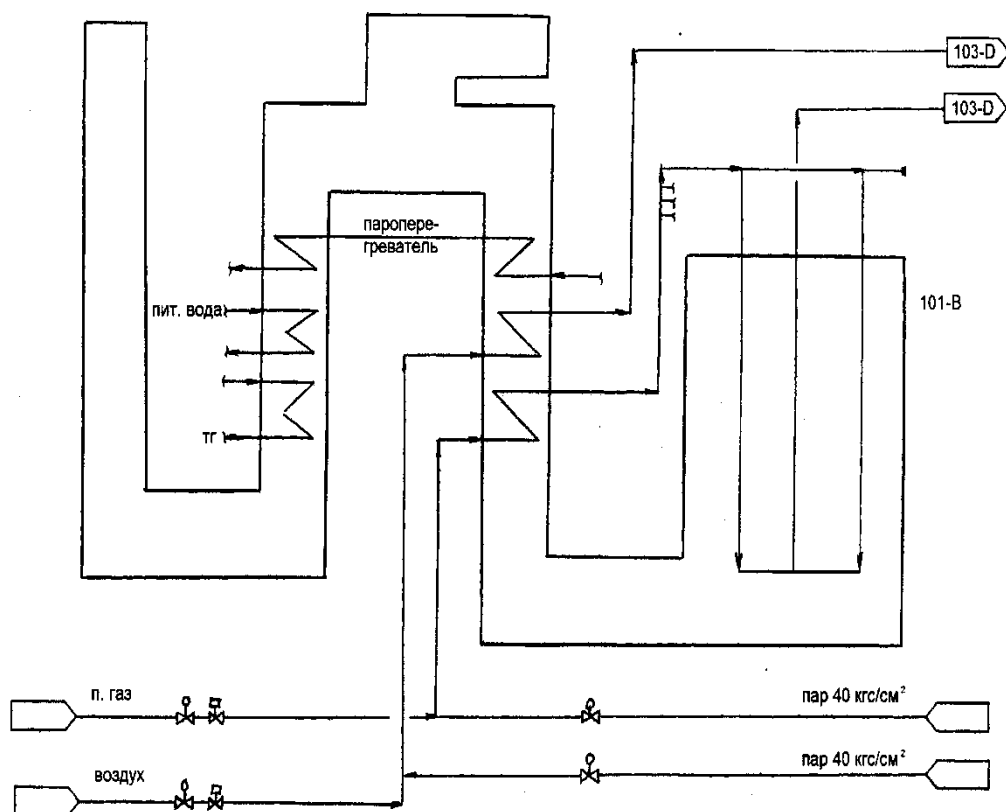


Рисунок 1.1. Схема печи первичного риформинга.

Вторичный риформинг. Газ из первичного риформинга направляется на вторичный риформинг через огнеупорную футерованную линию переноса. Газ поступает на риформинг через верхнюю камеру для смешения, где он смешивается с технологическим воздухом, который был сжат до 38 кг/см^2 в воздушном компрессоре и предварительно нагрет до примерно $550 \text{ }^\circ\text{C}$ в секции рекуперации тепла дымовых газов. Вторичный риформинг - это огнеупорный футерованный сосуд. Смеситель установлен в верхней части сосуда. Сосуд содержит слой никелевого катализатора риформинга, поддерживаемого сеткой высоко термостойкого материала. Баланс между реакцией риформинга, происходящей в первичном и вторичном риформингах, в значительной степени зависит от температуры предварительного нагрева и утечки метана. На практике обжиг в первичной установке риформинга регулируют так, чтобы получить требуемый состав газа из вторичной установки риформинга с таким количеством

технологического воздуха, чтобы поддерживать отношение водород/азота приблизительно от 3 до 1 в процессе получения синтез-газа для цикла синтеза аммиака. Высокие температуры в первичной и особенно во вторичной установке риформинга требуют химического сопротивления катализаторов к составляющим материала облицовки вторичного риформинга. Особое внимание уделено в отношении использования катализаторов, свободных от кремнезема и щелочей, а также использованию огнеупорной футеровки из материала, имеющего очень низкое содержание диоксида кремния и железа. Присутствие диоксида кремния и железа в более высоких пропорциях вызывает образование летучих соединений, которые легко выносятся из вторичного риформинга и осаждаются на поверхности трубок котлов-утилизаторов. Технологический газ выходит из секции риформинга при температуре около 1000 °С - 1020 °С. Он охлаждается примерно до 392 °С-400 °С в котле-утилизаторе, где производится насыщенный пар 120 кг/см². Технологический газ дополнительно охлаждают до 360 °С в пароперегревателе. После охлаждения газ направляется на высокотемпературный конвертер СО.

Конверсия СО. Конверсия СО протекает в две адиабатические стадии. Высокотемпературный конвертер СО содержит катализатор высокотемпературной конверсии, промотированный Си. Высокая активность, высокая механическая прочность и очень низкая сопротивляемость к отравлению серой являются основными характеристиками этого сорта катализатора. Низкотемпературный конвертер СО загружен катализатором с низкой температурой конверсии, который характеризуется высокой активностью, высокой прочностью и высокой устойчивостью к отравлению серой. Верхний слой специального катализатора, обычно называемого защитным катализатором, установлен для поглощения любого возможного переноса хлора в газе, а также для предотвращения попадания капель жидкости в основной слой катализатора низкотемпературной конверсии.

После риформинга в газе (в пересчёте на сухой газ) присутствует около 13-14% CO. В высокотемпературном конвертере CO содержание CO уменьшается до примерно 3,3 об.%, и в этом процессе температура газообразного продукта увеличивается с 360 до 435 °С. Отходящий газ реактора высокотемпературной конверсии охлаждается поэтапно до примерно 200 °С -210 °С перед входом в низкотемпературный конвертер CO, в котором содержание CO уменьшается до примерно 0,3 об.%, а температура газообразного продукта увеличивается до 228 °С. Теплота выходящего потока из высокотемпературного CO-конвертера извлекается в котле-утилизаторе высокого давления и в подогревательном котле под высоким давлением.

Удаление CO₂. Газ, выходящий из блока конверсии CO, содержит значительное количество извлекаемого тепла. Из-за того, что пар содержится в газовой смеси, это тепло присутствует в основном как скрытая теплота. Отработанное тепло технологического газа извлекается в предварительном подогревателе высокого давления, в ребойлере отпарной колонны и в подогревателе для деминерализованной воды. Для удаления CO₂ используется процесс Giammarco-Vetroke. Основным оборудованием в этом процессе является поглотитель CO₂ и колонны для удаления CO₂. Абсорбирующий раствор состоит из активатора. Регенерированный CO₂ будет доступен при температуре 40 °С и давлении 0,15 кг/см². Для подачи CO₂ при давлении около 0,5 кг/см² на установку мочевины должен использоваться компрессор CO₂ с электродвигателем.

Основное количество двуокиси углерода удаляется из технологического газа в нижней части абсорбера, промывкой флэш-регенерированным раствором, поступающим из флэш-колонны LP. В верхней части абсорбера регенерированный раствор, образующийся в колонке для отгонки CO₂, используется для очистки.

Флэш-регенерация насыщенного растворителя выполняется в два этапа. В флэш-барабане НР большая часть растворенных инертных

компонентов вытесняется при давлении около 8 кг/см^2 . Затем продутый газ сжимается и рециркулируется в поглотитель CO_2 для максимального извлечения доступного CO_2 . Промежуточный раствор со дна LP-флэш-барабана разделяется, и основная часть раствора переносится в нижнюю часть поглотителя. Только незначительная часть очищенного раствора подается в колонну для отгонки CO_2 , где CO_2 удаляется паром, чтобы получить низкое остаточное количество CO_2 . Обеднённый растворитель из нижней части отпарной колонны закачивается в верхнюю часть абсорбера CO_2 . Таким образом, почти полное удаление CO_2 может быть достигнуто за счет газа, содержащего только 0,05 об.% CO_2 (на сухой газ) за счет очень низкого потребления тепла.

Метанирование. После удаления CO_2 декарбонизированный газ содержит 0,05% CO_2 и 0,4% CO (сухой газ). Эти соединения являются ядами для аммиачного катализатора и должны быть удалены до того, как газ будет подан в контур синтеза аммиака. Это достигается в метанаторе, где CO и CO_2 реагируют с H_2 с образованием CH_4 , что безвредно для аммиачного катализатора. Реакция протекает на никелевом катализаторе. Содержание $\text{CO} + \text{CO}_2$ снижается до менее 5 м.д. Температура на входе в реактор поддерживается на уровне около $300 \text{ }^\circ\text{C}$, а температура на выходе около $325 \text{ }^\circ\text{C}$. Впускной газ предварительно нагревается путем теплообмена с выходным газом в газоотводящем газогенераторе с подачей/отводом, при этом регулировка температуры на входе осуществляется в подогревателе.

Синтез аммиака

Компрессия. Синтез-газ сжимается от примерно 31 до $185\text{-}190 \text{ кг/см}^2$ в двух/трёхступенчатом компрессоре синтез-газа в корпусе центробежного типа.

Цикл синтеза. Подготовленный газ из компрессора после охладителя вводится в контур синтеза между двумя аммиачными охладителями. На этом этапе значительная часть аммиака, образующегося в конвертере, конденсируется. Смесь синтез-газа и жидкого аммиака проходит от 2-го

охлаждителя до сепаратора аммиака, в котором выделяется жидкий аммиак. На выходе газ содержит 4,0 об.% NH_3 и температуру 0 °С. При конденсации аммиака следы примесей в подпиточном газе, такие как H_2O и CO_2 , поглощаются в жидкой аммиачной фазе и удаляются жидким аммиаком в сепараторе. Таким образом, катализатор защищен от отравления H_2O и CO_2 и дополнительно защищен от риска закупорки оборудования в цикле из-за образования карбамата аммония.

В горячем теплообменнике газ нагревается до температуры на входе конвертера путем теплообмена с газом, поступающим из предварительного нагревателя. Значительная часть теплосодержания газа, выходящего из конвертера, восстанавливается в котле-утилизаторе и в подогревателе. После предварительного подогрева газ сначала охлаждается в горячем теплообменнике, упомянутом выше, а затем постепенно в таких теплообменниках, как водяной холодильник, холодный теплообменник, 1-й аммиачный охладитель и 2-й аммиачный охладитель. Добавляемый синтез-газ из компрессора добавляется в трубу между 1-м и 2-м аммиачными чиллерами.

Синтез-газ содержит небольшое количество инертных газов, таких как CH_4 и Ar. Чтобы предотвратить накопление этих газов в контуре, очищается определенное количество газа, циркулирующего в цикле синтеза аммиака. Очищаемый газ выпускают из контура синтеза аммиака после 1-го аммиачного охладителя (до добавления добавочного газа), где концентрация инертных газов в петле является максимальной. Продувочный газ направляют в чистящий аппарат для продувки газа, где в продувочном газе пары аммиака конденсируются, затем отделяются в сепараторе продувочного газа а затем возвращаются на дно аммиачного сепаратора. Водный аммиак дистиллируют в дистилляционной колонне вместе с водным аммиаком из абсорбера отходящего газа, а извлеченный аммиак добавляют к продукту аммиака в разделительном сосуде. Жидкий аммиак дросселируется до 25 кг/см² и подается в разделительный сосуд, в котором выделяются газы,

растворенные в жидком аммиаке. В сухом газе содержится значительное количество аммиака, которое извлекается путем промывки водой в абсорбере отходящего газа. Отходящие газы смешиваются и отправляются в топливный коллектор. В случае, если продукт аммиака отправляется на хранение, он охлаждается до примерно (-) 33 °C на флэш-накопителе

Конвертор синтеза аммиака является преобразователем радиального потока Topsoe Series 200. Он состоит из кожуха под давлением и корзины. Корзина состоит из двух слоев катализатора и одного промежуточного теплообменника, размещенного соответственно в центре первого и второго слоев катализатора. Основная часть синтез-газа вводится в преобразователь через впускное отверстие на дне конвертера и проходит вверх через наружное кольцо между корзиной и оболочкой, поддерживая охлаждение последней. Затем он переходит на нижнюю трубчатую прокладку 1-го промежуточного теплообменника через передаточные трубы в теплообменнике и проходит трубы в направлении вверх, тем самым охлаждая выходящий газ от первого слоя до температуры на входе во второй слой. Оставшаяся часть газа, то есть холодный байпасный газ, вводится в нижнюю часть конвертера. В верхней части конвертерной трубы он смешивается с газом, выходящим из трубной стороны двух промежуточных теплообменников. Количество холодного обходного газа контролирует температуру на входе в первый слой. После смешивания газ течет через пространство под крышкой корзины к кольцам панелей вокруг первого слоя катализатора. Из панелей он проходит первый слой катализатора во внутреннем направлении и затем течет в кольцевое пространство между первым слоем катализатора и первым промежуточным теплообменником. Даже распределение газа в слое катализатора обеспечивается посредством соответствующей перфорации в панелях. Выходящий поток из первого слоя катализатора проходит через кожух 1-го промежуточного теплообменника для охлаждения до надлежащей температуры на входе во второй слой катализатора путем теплообмена с газом, вводимым через трубчатую сторону

1-го промежуточного теплообменника, как описано выше. Со стороны оболочки 1-го промежуточного теплообменника газ переносится на второй слой катализатора через панели вокруг слоя. Вход температуры во второй слой катализатора регулируется посредством байпаса вокруг подогревателя, регулируя температуру газа на входе в преобразователь.

Газ, выходящий из второго слоя катализатора, проходит перфорированную центральную трубку и поступает в выходное отверстие конвертера.

Во время запуска горячий газ от пускового нагревателя вводится через холодную обводную трубу в верхней части конвертера.

Контур охлаждения. Холодильный контур состоит из компрессорного блока, конденсатора, аккумулятора и ряда охладителей. Устройство предназначено для работы в двух режимах в зависимости от того, отправляется ли аммиак на хранение в виде холодного продукта или в установку для производства мочевины с нисходящим потоком в качестве горячего продукта. Жидкий аммиак вытекает из аккумулятора через нагреватель продукта в 1-й контурный охладитель, где он расширяется до $4,4 \text{ кг/см}^2$, что соответствует температуре $5,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Жидкий аммиак переносится во второй охладитель цикла синтеза и очиститель чистого газа, где он дополнительно расширяется до $2,7 \text{ кг/см}^2$, что соответствует температуре $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Выпаренный аммиак из охладителей и испарителя сжимается аммиачным компрессором. Давления на всах соответствуют давлениям в испарительном сосуде и охладителях. После сжатия аммиак конденсируется в аммиачном конденсаторе и собирается в аккумуляторе. Инертные газы, накапливающиеся в холодильной системе, выпускаются из аммиачного аккумулятора. Аммиак конденсируется в инертном охладителе с отработанным газом и разделяется в инертном сепараторе газоотводного газа. Газ, содержащий некоторое количество аммиака, направляется в установку для извлечения аммиака. Испарившийся аммиак отправляется в аммиачный компрессор.

Извлечение аммиака. Инертный газ и подаваемый газ из разделительного сосуда вводят в абсорбер отходящего газа, и аммиак вымывается водой. Водный аммиак из абсорбера продувочного газа и абсорбера отходящего газа направляется в дистилляционную колонну, где аммиак отгоняют и возвращают в разделительный сосуд.

Извлечение технологического конденсата. Секция очистки конденсата очищает конденсат процесса из сепаратора и избыточного конденсата, если таковой имеется, с помощью регенерированного CO_2 из секции удаления CO_2 . Очистка конденсата удаляет значительную часть аммиака, двуокиси углерода и метанола из конденсата до того, как обработанный конденсат будет передан в установку деминерализованной воды за пределы основной аммиачной установки.

Уровень примесей в технологическом конденсате зависит от различных факторов, таких как условия эксплуатации, типы катализаторов, возраст катализатора и т. д. Во время нормальной работы; конденсат нагревается от около $70\text{ }^\circ\text{C}$ до около $228\text{ }^\circ\text{C}$ - $230\text{ }^\circ\text{C}$ в теплообменнике для подачи/удаления конденсата. Горячий конденсат поступает в верхний лоток, и во время его прохода через колонну аммиак, метанол и CO_2 отделяются с помощью пара среднего давления, подаваемого на дно башни.

Газы очистки уходят вместе с паром среднего давления и поступают в барабан КО, прежде чем отправиться на секцию риформинга. Давление, поддерживаемое в секции десорбции конденсата, составляет около $40\text{-}42\text{ кг/см}^2$ и контролируется контроллером индикатора давления.

Во время нормальной работы измеряется перепад давления в диапазоне от $0,15$ до $0,25\text{ кг/см}^2$. Дифференциальное давление выше этого уровня не допускается, поскольку оно указывает на вспенивание или перегрузку паром. Уровень в барабане измеряется тщательно и снабжен высоким уровнем тревоги. При нормальной работе в барабане жидкости не будет. Снятый технологический конденсат удаляется снизу. Он охлаждается до максимальной температуры подачи около $46\text{ }^\circ\text{C}$. Технологический

конденсат охлаждается от примерно 250-254 °С до примерно 92-95 °С. Кроме того, технологический конденсат охлаждают охлаждающей водой до примерно 45 °С. Уровень контролируется контроллером уровня. Поток отработанного технологического конденсата, а также его качество контролируется в режиме онлайн. В зависимости от качества, отработанный технологический конденсат направляется на полировальный агрегат установки DM или на установку для очистки сточных вод/градирни. Если проводимость ниже 100 мкс/см, вода может использоваться в качестве подпиточной воды для производства деминерализованной воды. Если проводимость составляет от 100 мкс/см до 300 мкс/см, воду можно использовать в качестве подпиточной воды для охлаждающей воды. Если проводимость выше 300 мкс/см, вода направляется на установку очистки сточных вод.

Паровая система. Большая часть используемого отработанного тепла используется для производства пара высокого давления. Пар высокого давления (HP) при 120 кг/см² производится газовом котле-утилизаторе риформинга, котле-утилизаторе конверсии СО и котле-утилизаторе цикла синтеза. Пар высокого давления перегревается в пароперегревающем узле, расположенном ниже по потоку от вторичного риформинга и газового котла-утилизатора риформинга, и в змеевиках перегревателя в дымоходном канале. Пар высокого давления, образующийся на аммиачной установке, покрывает потребности аммиачной установки в нормальных условиях эксплуатации, а остальные экспортируются на установку по производству мочевины. Основная часть пара, производимого на аммиачной установке, дросселируется до пара среднего давления при 45 кг / см² в части противодействия паровой турбины пара высокого давления, приводящей в действие компрессор синтез-газа/рециркуляции. Потребность в мощности компрессора синтез-газа/рециркуляции сбалансирована с помощью конденсационной части паровой турбины синтез-газа. Пар среднего давления, выделяемый из паровой турбины синтез-газа, частично

используется в качестве технологического пара и частично как движущая сила для конденсационных турбин, управляющих паровой турбиной компрессора технологического воздуха и насосом НР ВФВ. Пар среднего давления дополнительно используется в секции извлечения аммиака. Пар низкого давления выделяется и используется для деаэрации питательной воды котла пара высокого давления.

Качество продукта

Аммиак

NH_3 % мас. 99,8 (мин.)

H_2O % мас. 0,2 (макс.)

Масло ppm 5

Сброс CO_2 в газах абсорбции ppm 500

Углекислый газ

CO_2 % об. 98,5 (мин.)

Инертные ($\text{H}_2 + \text{N}_2$)% об. 1,2 (макс.)

Насыщен водой

1.3. Риформинг

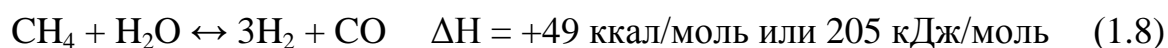
Риформинг - общее название для реакции углеводорода, такого как метан, с водой и/или двуокисью углерода, с получением смеси монооксида углерода и водорода. Различные процессы риформинга можно разделить на следующие типы [3]:

- Обычный паровой риформинг с обогреваемой пламенем первичной риформинг-установкой и стехиометрическим вторичным риформингом воздуха (стехиометрическое соотношение H/N).
- Паровой риформинг с мягкими условиями в обогреваемой пламенем первичной установке риформинга и избытком воздуха при вторичном риформинге (гипостехиометрическое соотношение H/N).

- Тепловой обменный автотермический риформинг с риформинг-установкой, обогреваемой технологическим газом (регенератором теплообмена) и отдельной вторичной риформинг-установкой или в комбинированном автотермическом риформинге с использованием избыточного или обогащенного воздуха (гипостехиометрическое или стехиометрическое отношение H/N).

Если используется вода, процесс называется паровым риформингом или паровым крекингом.

Реакция риформинга (уравнение (1)) является эндотермической и требует присутствия катализатора [4].



Паровой риформинг углеводородов является восстановлением воды углеродом из исходного органического материала. В случае метана 1/3 водорода обеспечивается водой. Эта доля увеличивается для высших углеводородов. Другие реакции, протекающие одновременно с реакцией риформинга [5]:



Равновесный состав синтез-газа зависит от следующих факторов:

- Соотношение в смеси пар-газ, поступающей в реактор;
- Температура реакции;
- Реакционное давление;
- Количество инертных газов в реакционной смеси.

Чтобы избежать образования углерода (уравнения (1.10) и (1.11)), отношение пара к газу должно быть достаточно высоким, чтобы способствовать реакции риформинга (см. (1.8)) и реакции образования водяного газа (1.9).

Synetix (компания, которая в 2003 году принадлежала Johnson Matthey), лицензирует один из крупномасштабных процессов парового риформинга, который был впервые введен в эксплуатацию в 1962 году. Углеводородные фракции с температурой кипения до 200 °С (то есть нефтя) могут быть использованы в качестве сырья. Процесс состоит из трех этапов: предварительная обработка сырья, каталитический риформинг и риформинг остаточного метана. Преимущество процесса Synetix заключается в том, что не образуется сажа - даже с фракциями жидкой сырой нефти в качестве сырья, что делает ненужной регенерацию катализатора [6]. Из-за этих преимуществ в 2001 году технология Synetix использовалась более чем в 400 установках риформинга в 30 странах. Когда были разработаны запасы природного газа Северного моря и других природных ресурсов по всему миру, использование нефти в качестве сырья сократилось, и потребность в этой технологии была снижена.

Подготовка сырья. Катализаторы, используемые в процессе парового риформинга, отравляются микроэлементами, содержащимися в углеводородном сырье, в частности серой, хлором и соединениями металлов. Сера является наиболее распространенной проблемой. Соединения хлора менее распространены, а соединения металлов обычно встречаются в некоторых источниках сжиженного нефтяного газа и нефти.

Стадия сероочистки необходима при риформинге природного газа, поскольку природный газ одорируется серосодержащим веществом - обычно метилмеркаптаном. Этот этап предотвращает повреждение (то есть дезактивацию) никелевых или платиновых катализаторов в последующих процессах. Некоторое сырьё может также содержать хлориды, которые

являются не только ядами для катализаторов далее по потоку, но также могут способствовать коррозии в реакторах или трубопроводах.

Лучший способ удалить соединения серы - превратить органические виды серы в H_2S на катализаторе гидрообессеривания. Следующим шагом является удаление соединений серы абсорбентом. Тот же катализатор обычно может конвертировать любые хлорорганические соединения с образованием HCl , а также действовать как абсорбент для большинства проблемных металлических частиц. Второй абсорбент используется для удаления хлороводорода [7]. Как показано на рисунке 1.2, поток сырья может быть предварительно нагрет в риформинг-установке до того, как он войдет на стадию предварительной обработки сырья, чтобы улучшить процесс очистки. Конструкция оборудования для очистки зависит от примесей, которые необходимо удалить, и некоторые возможные конфигурации оборудования показаны на рисунке 1.2 [7]

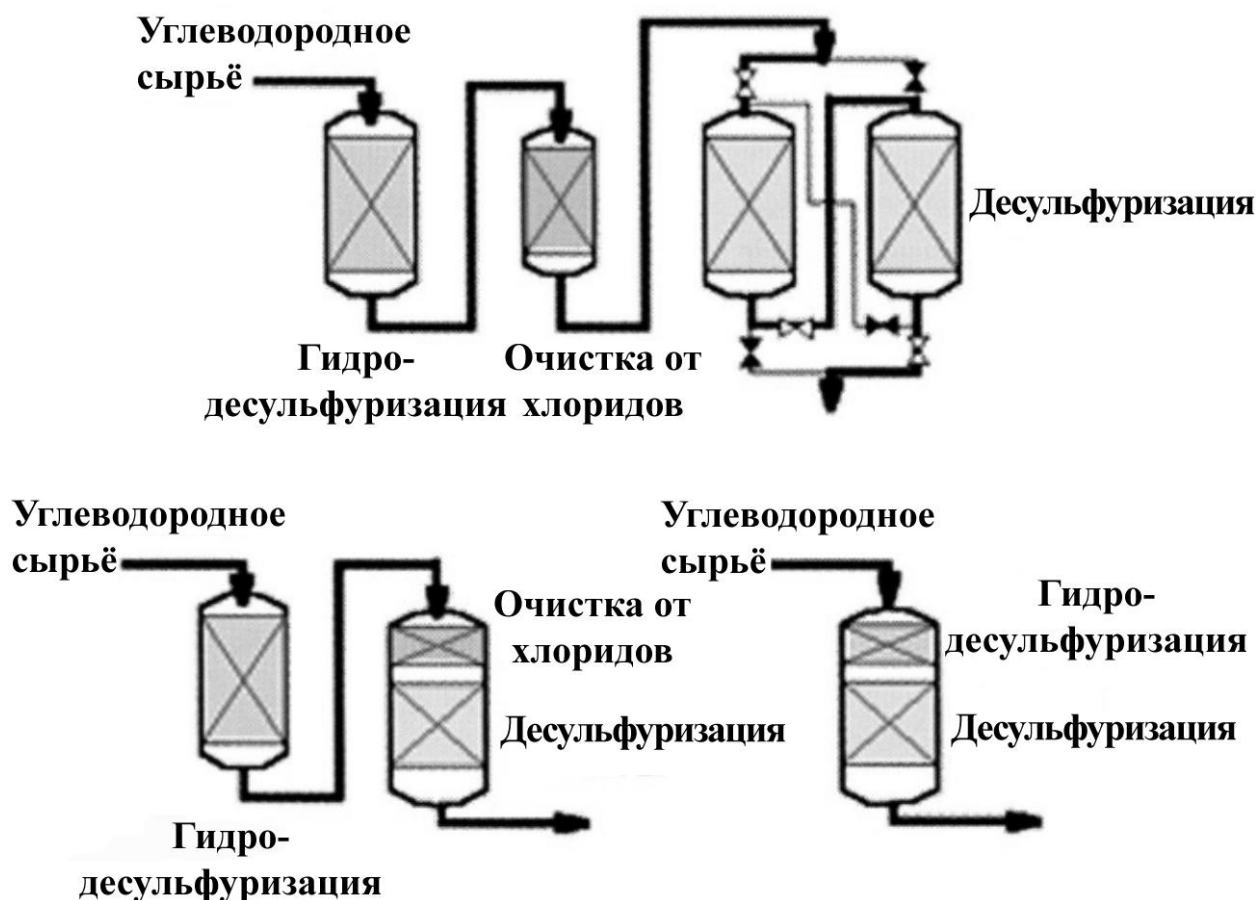
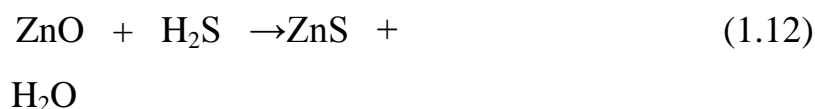


Рисунок 1.2 – Потенциальные конфигурации оборудования для очистки сырья риформинга.

Материалы, которые используются для удаления H_2S , имеют в своей основе оксид цинка, и могут справляться с очень большим количеством серы в течение длительного срока службы. Основная химическая реакция:



Для устройств с одним слоем (см. рисунок 1) используются продукты с высоким содержанием серы и острый профиль абсорбции. Это максимизирует насыщение абсорбента до прорыва серы. Абсорбенты для H_2S с высокой плотностью лучше всего подходят для устройств с ведущим и ведомым слоями. В вариантах с несколькими слоями используется устройство с ведомым слоем, в котором используются продукты высокой плотности, обладающие высокой насыщающей способностью, но менее резким профилем поглощения. Как показано на рисунке 1, ведомый слой поглощает любой проскок серы, в то время как ведущий слой используется до насыщения. Ведомый слой имеет достаточную емкость, позволяющую вывести ведущий слой из процесса для возобновления абсорбента. Обновленный слой затем перезагружается в ведомое положение [7].

Важно, чтобы расположение абсорбента для удаления серы было ниже по потоку от абсорбента хлороводорода. Это объясняется тем, что HCl реагирует с активными фазами в абсорбенте на основе оксида цинка и хлороводород необратимо химически связывается с абсорбентом. Полученные структурные изменения блокируют пористую структуру и уменьшают способность к поглощению серы. Так как абсорбент HCl имеет очень резкий профиль абсорбции, часто слой абсорбента помещают поверх

абсорбента серы внутри того же сосуда. Этот проект может помочь снизить капитальные затраты [7].

Если необходима дополнительная очистка для защиты и продления срока службы катализаторов на основе никеля, катализаторов пре-рифформинга и парового рифформинга или катализаторов на основе благородных металлов, может быть использован поглотитель ультраочистки. Этот абсорбент может быть установлен ниже поглощающего H_2S абсорбента на основе ZnO . Он удаляет больше H_2S и сероорганических частиц, так что поток сырья содержит очень низкий уровень соединений серы, миллиардные доли [7].

На стадии подготовки сырья при подаче нефти (которая может содержать до 5 мг/м^3 серы [8], хлор и соединения металлов) сырье должно быть глубоко очищено, так как катализатор рифформинга $Ni-K_2O/Al_2O_3$ очень чувствителен к этим примесям. Соединения хлора менее распространены, чем сера, в то время как соединения металлов обычно встречаются в некоторых источниках жидких углеводородов и нефти [7]. Нефть обрабатывают водородом при температуре от 350 до $450 \text{ }^\circ\text{C}$ с использованием катализатора на основе оксидов металлов ($CoO-MoO_3/Al_2O_3$ или $NiO-MoO_3/Al_2O_3$) до тех пор, пока содержание серы не станет меньше 1 м.д., а в некоторых случаях менее 0,1 м.д. [9]. Кобальт-молибденовые катализаторы являются наиболее распространенным типом катализаторов для удаления серы. Никель-молибденовые катализаторы являются предпочтительными при определенных условиях, таких как высокое содержание CO , высокое содержание органических азотсодержащих соединений и/или высокое содержание олефинов в сырье [7].

Получаемый H_2S поглощается слоем ZnO . Одновременно гидрируются любые присутствующие олефины [9]. Тот же катализатор аналогичным образом конвертирует любые хлорорганические соединения с образованием HCl , а также действует как абсорбент для большинства проблемных металлических частиц. Второй абсорбент используется для

удаления хлороводорода [7]. Как показано в таблице 1, катализаторы могут быть разработаны таким образом, чтобы удалить несколько различных химических веществ из потока [10] сырья.

Таблица 1.1 – Катализаторы очистки сырья для различных загрязнителей.

| | G-72 D | G-32 E/J | C 28 | C 125 | Серия G- 132 | T- 2550 | T- 2552 | T-4427 B | G-55 B G- 133 G-68 F | G-78 A |
|-------------------------|-----------|-------------|---------|----------|-----------------|------------|------------|-------------|-------------------------|-----------|
| Ацетилен | | | | | | | | | + | |
| AsH ₃ | | | + | | + | + | + | | | |
| PH ₃ | | | | | + | + | + | | | |
| Ртуть | | | | | | | + | | | |
| HCl | | | + | + | | | | | | |
| Органические хлориды | | + | | + | | | | | | |
| H ₂ S | + | + | + | + | + | + | + | + | | |
| RSH/CS ₂ | | + | + | | | | | | | |
| Карбонил- сульфид | | + | + | | + | + | + | + | | |
| Сернистые соединения | | + | + | | | | | | | |
| NO _x | | + | + | | | | | + | | |
| CO | | | | | | | | + | | |
| O ₂ | | | | | | | | + | + | |
| Тяжёлые металлы | | | | | | | | | | + |

Нефтяное сырье, содержащее серу в виде примеси, обрабатывается в условиях окружающей среды в ёмкостях из углеродистой стали и трубопроводах, устойчивых к коррозии, обусловленной присутствием соединений серы. На стадии сероочистки сырье обрабатывают при 400 °С в

присутствии сероводорода (H_2S) и карбонилсульфида (COS) - оба из которых являются высококоррозионными. Нержавеющие стали (SS) 304, 316 или 321 (для нагревающей печи) используются в качестве материала для строительства различных частей технологического оборудования в этой секции установки. Сбои оборудования возникают из-за внешней коррозии и истончения змеевиков печи и внутреннего осаждения углерода из коксования, что приводит к перегреву. Топливо-газовые линии, содержащие углеводородные пары и H_2S , должны быть построены из SS 304 и протравлены с целью предотвращения конденсации [11].

Предриформинг. В некоторых случаях установка может иметь предриформинг. Предриформинг представляет собой адиабатический реактор с неподвижным слоем катализатора выше по потоку от первичного риформинга. Он обеспечивает работу с более высокой гибкостью при выборе исходного сырья; увеличивает срок службы катализатора и труб для парового риформинга; дает возможность увеличить общую мощность установки; позволяет риформинг-установке работать при более низких соотношениях пар-углерод [10]. Горячий дымовой газ из секции конвекции риформинга обеспечивает тепло, необходимое для этой эндотермической реакции.

Предриформинг обеспечивает небольшую долю риформинга и частично превращает высшие углеводороды в метан. Он выполняет это выше по потоку от основного парового риформинга, в то время как 1) работает при гораздо более низкой температуре (~ 480 °C) и 2) с использованием более активного катализатора, который содержит NiO , MgO , SiO_2 и Al_2O_3 . Одним из преимуществ в новых конструкциях установок является то, что пароперегревательная печь (которая является наиболее дорогостоящим элементом установки) может быть меньше [7]. Существенные улучшения тепловой эффективности, пропускной способности и эксплуатационных затрат могут быть достигнуты с использованием предриформинга. Весь этан, тяжелые углеводороды и часть метана эндотермически разлагаются при температурах ниже тех, что имеются в основной риформинг-установке.

Газообразный продукт предриформинга представляет собой равновесную смесь водорода, метана, пара и оксидов углерода. Предриформинг может снизить расход топлива на 10% и увеличить мощность установки до 15% [12].

Другим преимуществом является то, что предриформинг может быть предпочтительным в технологических схемах для обработки более тяжелых исходных материалов (до лигроина). Это особенно верно, если: 1) конечный продукт - CO; 2) необходимо обработать ряд различного углеводородного сырья или 3) минимальный экспорт пара – это необходимое требование. Предриформинг также преобразует тяжелые углеводороды в метан, прежде чем их подают в паровой риформинг. Катализаторы предриформинга чрезвычайно чувствительны к ядам. Поэтому необходима высокоэффективная секция очистки сырья [7].

Помимо капитальных затрат на новый реактор, предриформинг действительно усложняет систему, особенно требования к пуску и остановке. Наиболее привлекателен предриформинг в случаях 1) если требуется больше мощности без интенсификации нагрева и 2) где сырье содержит значительное количество C₃ или высших углеводородов, которые могут распадаться и образовывать кокс в змеевике предварительного нагрева [13].

Технология Catalytic Rich Gas (CRG) от Kvaerner является примером технологии предриформинга, которая может быть лицензирована. Эта технология была разработана British Gas и была впервые использована в 1964 году. В 2001 году было задействовано более 25 предриформингов CRG. При необходимости предлагается предварительно восстановленный катализатор CRG 205.

Паровой риформинг. Паровой риформинг относится к эндотермической каталитической конверсии легких углеводородов (от метана до бензина) в присутствии пара. Реакция риформинга протекает на никелевом катализаторе, который упаковывается в трубы в печи с наружным огневым нагревом (первичный риформинг). Футерованный камерный

реактор называется «вторичной риформинг-установкой», и здесь добавляется горячий технологический воздух для введения азота в процесс. Типичные условия реакции в первичном риформинге составляют от 700 °С до 830 °С и от 15 до 40 бар [9].

Трубки риформинга нагреваются путем сжигания природного газа или беззольных дистиллятов. При постоянной температуре повышение давления приводит к увеличению доли метана, оставшегося в продуктивном газе (который нежелателен в синтез-газе). Однако из-за ограничений конструкционных материалов температуры, превышающие 830 °С, не могут быть достигнуты в трубках риформинга с наружным нагревом. По этой причине смесь, после первичного риформинга подается во вторичный риформинг (футерованный, камерный реактор, заполненный высокотемпературным, никелевым катализатором). Часть газообразного продукта сжигается во вторичном риформинге с добавленным воздухом или кислородом, чтобы газовая смесь достигла температуры более 1200 °С. Метан реагирует с паром при этой температуре до тех пор, пока не останется лишь незначительное количество (от 0,2 до 0,3 об.%). Концентрация метана зависит от давления, температуры и количества присутствующего азота и пара. Тепло от полученного синтез-газа используется для получения пара [9].

Необходимы следующие рабочие условия 1) достижение разрушения стабильной молекулы метана и 2) оптимизация размера реакторов за счет уменьшения объема газов с более высокими давлениями. В целом, реакции являются экзотермическими и генерируют много тепла, которое необходимо удалить из системы.

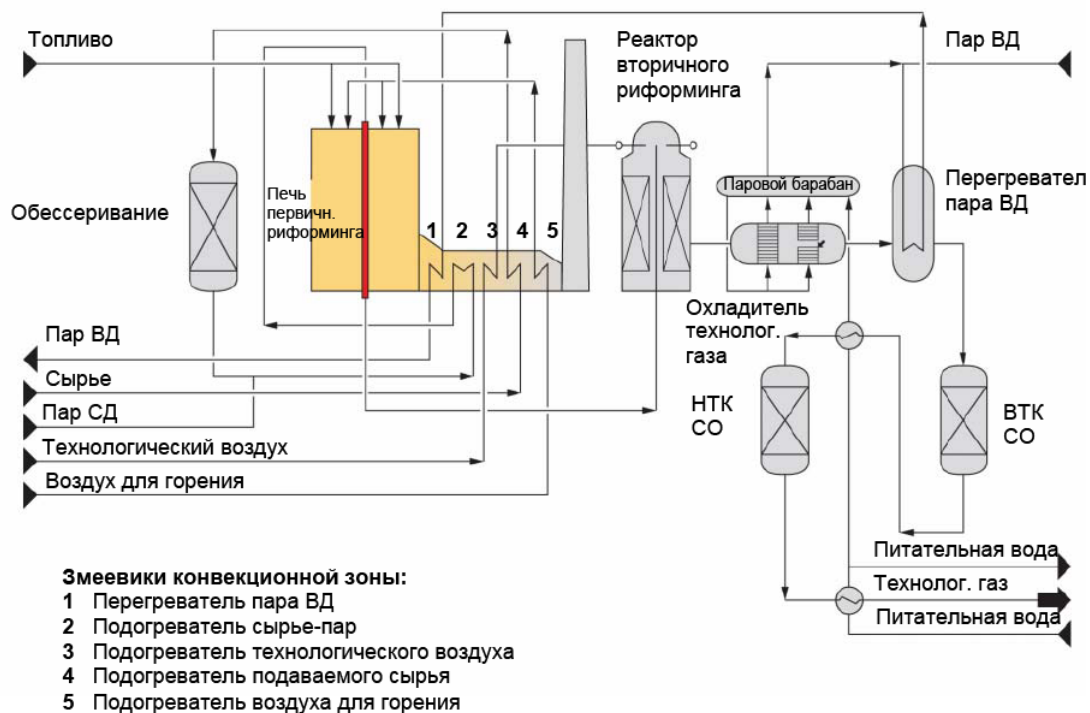


Рисунок 1.3 – Технологическая схема парового риформинга и конверсии СО.

В паровом риформинге особое внимание заслуживает перегреватель пара, расположенный за реактором вторичного риформинга, который в зависимости от выбранных технологических параметров улавливает от 15 до 40 % тепла, имеющегося в распоряжении между выходом реактора вторичного риформинга и входом высокотемпературной конверсии СО (ВТК СО). Он снабжает конвекционную зону необходимым теплом для перегрева пара высокого давления, которое там не имеется в нужном количестве в связи с тем, что в энергосберегающих установках тепло максимально рекуперируется для прямого использования в технологическом процессе и сокращения расхода топлива. В результате уменьшенного расходного коэффициента тепло технологического газа в большей мере утилизируется для перегрева пара высокого давления, но в итоге генерируется меньше пара высокого давления. Другими словами: с сокращением расхода топлива уменьшается и выход энергии. Перегреватель такого типа компания Uhde впервые использовала на установке Gewerkschaft Viktor, запущенной в эксплуатацию в 1970 году, затем на установке CIL в Канаде (запущенной в

1985 г.), а сегодня он входит в состав всех установок, построенных компанией Uhde в последние годы. Использование перегревателя, с одной стороны, обеспечивает гибкость, необходимую для работы установки в соответствии с любыми технологическими требованиями, а с другой стороны безопасную работу паровой системы в любых нормальных или ненормальных условиях.

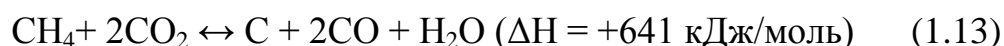
Углекислотная конверсия.

Используется в промышленности гораздо реже паровой. Однако этот метод позволяет получать синтез-газ с мольным отношением $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$. Газ такого состава нужен для гидроформилирования, получения формальдегида или поликарбонатов. Используя комбинацию углекислотной и паровой конверсии, можно получать синтез-газ практически любого состава.

Углекислотная конверсия позволяет также вовлекать в синтез диоксид углерода, запасы которого огромны, а масштабы использования в промышленности невелики (в основном для производства соды, мочевины и салициловой кислоты), поэтому расширение числа синтезов на основе CO_2 – перспективное направление развития газохимии.

Углекислотная конверсия метана протекает с большим поглощением тепла, чем паровая конверсия. Селективности и конверсии, близкие к 100%, достигаются при 1000-1100°C. При температуре ниже 640°C равновесие реакции сдвинуто в сторону образования $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (протекает метанирование CO).

Помимо основной реакции при углекислотной конверсии метана протекает реакция образования углерода:



Эта реакция является эндотермической и протекает при высоких температурах.

Катализаторы углекислотной конверсии метана - металлы и их оксиды.

Из числа металлических катализаторов наибольшую активность проявляют металлы VIII группы. Она снижается в ряду: Rh>Pt>Pd~Ir>Ru. Они также менее подвержены зауглероживанию. Активность благородных металлов определяется примененным носителем, способствующим их диспергации на поверхности. Активность катализаторов, содержащих один и тот же металл и разные оксиды в углекислотной конверсии метана, уменьшается в ряду $Al_2O_3 > ThO_2 > SiO_2 > MgO$, соответствующем изменению кислотности носителя, способствующей образованию более мелких кристаллитов металла. Из неблагородных металлов наибольшей активностью характеризуется никель. Однако повышение температуры синтеза приводит к его закоксовыванию. Снизить этот эффект возможно, добавляя небольшие количества благородных металлов (~0,01-2%) к никелевому катализатору.

В качестве оксидных катализаторов можно использовать индивидуальные (например, MgO, CeO₂) и смешанные оксиды.

Катализаторы риформинга. Катализатор, который используется во вторичной установке риформинга, не должен быть таким же активным, как в установке первичного риформинга. Следовательно, концентрация никеля составляет обычно около 15% по сравнению с 25% в катализаторе первичного риформинга.

Оптимальный выбор катализатора парового риформинга зависит от конструкции печи, типов сырья и условий эксплуатации. Выбор обычно продиктован самым тяжелым углеводородным сырьем и может включать два или три типа катализаторов для достижения оптимальной производительности. Основными категориями катализаторов являются: 1) легкий режим риформинга 2) средний режим риформинга и 3) тяжелый режим риформинга. Катализаторы лёгкого режима предназначены для природного газа, отходящих газов нефтеперерабатывающего завода и

предварительно подготовленных потоков сырья. Оптимальный катализатор для вторичной риформинг-установки с воздушным выдувом зависит от 1) конструкции горелки и 2) расстояния между концом горелки и верхней частью слоя катализатора [10].

Катализаторы среднего режима предназначены для сырья со значительным содержанием компонентов от этана до сжиженного нефтяного газа (СНГ). Более тяжелое сырьё увеличивает склонность к дезактивации катализатора из-за отложения углерода и требует специального катализатора в верхних 30-50% трубах риформинга. Эта тенденция также проявляется, когда легкое сырьё обрабатывают при низких соотношениях пар-углерод и/или при сильном нагреве.

Катализаторы тяжёлого режима предназначены в первую очередь для нефти в качестве сырья, которое имеет еще большую тенденцию к осаждению углерода. Эти катализаторы содержат сложные стабилизированные щелочные фазы и другие промоторы, которые максимизируют активность газификации углерода [7].

Хотя кремнезем и материалы, содержащие кремнезем, очень полезны для изготовления носителей катализаторов, они не могут использоваться для катализаторов конверсии. Это объясняется тем, что кремнезем улетучивается и мигрирует из более горячей зоны в более низкотемпературные зоны вниз по потоку. Обычно он откладывается на трубах отопительного котла после вторичной риформинг-установки.

Как правило, оксид никеля в катализаторе восстанавливается до никеля и воды водородом, который образуется при операции. В некоторых случаях восстановленный никель может быть повторно окислен до оксида никеля при наличии большого количества пара и небольших количеств H_2 [14]:

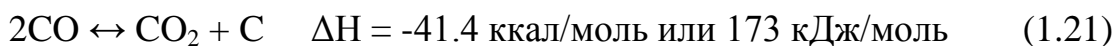
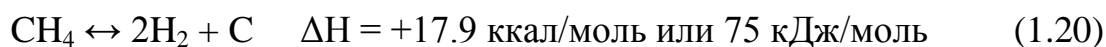


Показано, что добавление от 0,5 до 10 об. % H₂ от подачи природного газа удерживает никель в восстановленном состоянии, что делает его более активным. Кроме того, водород будет замедлять образование сульфида никеля, что предотвратит или минимизирует отравление катализатора:



Ядами для никелевого катализатора являются: сера, мышьяк, хлор или другие галогены, фосфаты, медь и свинец. 15-процентный никелевый катализатор отравляется при 775 °С, если газ содержит всего лишь 0,005 процента (50 м.д.) серы.

Углерод также может снизить эффективность катализатора. Когда условия благоприятны для следующих реакций, углерод будет осаждаться на катализаторе:



Таким образом, если присутствует недостаточно пара, углерод будет осаждаться на катализаторе и снижать его эффективность. Однако углерод будет газифицироваться паром при 800 °С или выше в риформинге:



Работа риформинга и изменение рабочего режима всегда должны выполняться таким образом, чтобы обеспечить достаточное количество пара над катализатором. Таким образом, если скорость подачи должна быть увеличена, сначала необходимо увеличить скорость подачи пара. И наоборот,

если скорость подачи должна быть уменьшена, сначала необходимо снизить скорость подачи природного газа.

Утилизация выбросов. Система регенерации отработанного тепла связана с дымовым газом из печи риформинга и технологического газа из вторичного риформинга. Она создает пар высокого давления в специально разработанных котлах. Эти котлы и пароперегреватели работают при очень высоком тепловом потоке с одной стороны и коррозионно-активной воде - с другой. Следовательно, для предотвращения сбоев требуется тщательный уход. Правильный выбор материалов и строгое качество воды - два профилактических метода предотвращения неполадок. Различные классы материалов SA 213, ASTM A312, ASTM A335 и ASTM A351 обеспечивают достаточный срок службы в этой секции [11].

Более холодная часть подогревателя воздуха для горения - хвостовая часть дымохода-рекуператора - более подвержена коррозии из-за конденсации диоксида серы (SO_2) из дымового газа. В этой области чугун или стекло будут сопротивляться кислотному воздействию. Трубы предварительного подогрева из углеродистой стали, соединенные с трубками из нержавеющей стали толщиной 1,5-2 м на холодном конце трубки, могут обеспечить разумный срок службы. Как правило, температура дымовых газов в пучке поддерживается выше точки росы SO_2 во избежание образования конденсата. Во время пуска и остановки произойдет конденсация SO_2 [11].

Нагреватели питающей воды высокого давления подвержены утечкам на стыках труб. Прокладка или перекладка труб с помощью сплава 600 и использование материалов для труб с 1% Cr / 0,5% Mo могут значительно снизить этот риск [11].

Другие процессы риформинга. В процессе RKN используется паровой риформинг для производства водорода из углеводородных газов (от природного газа до нефти). Компания Haldor Topsøe разработала этот процесс в 1960-х годах. К 1974 году по этой технологии работало 24 завода [15].

Технология SMART (Steam Methane Advanced Reformer Technology, технология усовершенствованного риформинга для парового риформинга метана) производит водород в процессе парового риформинга метана. Она отличается от аналогичных систем тем, что при такой технологии катализатор содержится в запатентованном теплообменнике. Mannesmann KTI разработали этот процесс в 1996 году, а первая установка была запущена в Солсбери, Мэрилэнд, в 1998 году [16].

Процесс ATR (Autothermal Reforming, автотермический риформинг) даёт на выходе CO-обогащенный синтез-газ. Он сочетает частичное окисление с адиабатическим паровым риформингом и является экономически эффективным вариантом в тех случаях, когда имеется доступный кислород или обогащенный воздух. Он был разработан в конце 1950-х годов для синтеза аммиака и метанола, а затем был усовершенствован в 1990-х годах компанией Haldor Topsøe [16]. Разница между паровым риформингом метана (SMR) и ATR заключается в том, как обеспечивается тепло для активации реакции эндотермического парового риформинга. В SMR катализатор содержится в трубах, которые нагреваются внешней горелкой. В ATR часть природного газа сжигается для повышения температуры технологического газа до его контакта с катализатором. ATR можно рассматривать как частичное окисление при более низких температурах (от 900 до 1100 °C) или в качестве каталитического риформинга с кислородом и паром. Общая реакция:



Процесс CAR (Combined Autothermal Reforming, комбинированный автотермический риформинг) используется для получения синтез-газа из легких углеводородов, а тепло обеспечивается частичным окислением в секции реактора. Он был разработан компанией Uhde и коммерциализирован на нефтеперерабатывающем заводе в Стражске, Словакия, в 1991 году [16].

KRES (Kellogg Reforming Exchanger System, система обменника риформинга Келлог) - это процесс риформинга, при котором синтез-газ получается в процессе КААР. Процесс КААР (Kellogg Advanced Ammonia Process, улучшенный аммиачный процесс Келлог) идёт при высоком давлении, и при нём образуется аммиак из водорода и азота, но не используется железосодержащий катализатор. Катализатор был разработан BP и содержит рутений, нанесенный на углерод. В дальнейшем он был улучшен компанией MW Kellogg в 1990 году и впервые установлен компанией Ocelot Ammonia Company (ныне Pacific Ammonia) в Китимате, Британская Колумбия, в 1994 году [16]. Второй блок KRES запущен в конце 2002 года на аммиачном заводе, принадлежащем фирме Ляотун в Панджине, провинция Ляонин, Китай [17].

Процесс KRES может заменить первичные и вторичные риформинги с помощью 1) заполненного катализатором кожухотрубного теплообменника и 2) автотермического риформинга. Теплообменник использует уникальную конструкцию с открытыми трубами для замены печи риформинга.

Трубки, заполненные катализатором, подвешены в одной связке на холодном конце вертикального теплообменника. Трубки обычно составляют 2,0 дюйма в диаметре (50 мм) и содержат обычный никель на оксиде алюминия. Конструкция с открытыми трубками позволяет каждой трубке свободно расширяться, а также облегчает загрузку и выгрузку катализатора [18].

Более 50% тепла, доступного от потока, выходящего из риформинга, извлекается и используется в реакции риформинга. Это приводит к тому, что потребление энергии составляет от 5,5 до 5,9 гигакалорий (LHV) на тонну. Эти значения представляют собой снижение потребления энергии на 5-10% по сравнению с обычной аммиачной установкой [18]. По сравнению с печью риформинга, повреждение каталитической трубки менее вероятно. Это связано с тем, что отсутствует открытое пламя, и распределение дымовых газов не является проблемой. Максимальная температура металлической

трубки также ограничена температурой газов. Поскольку процесс происходит без использования горелок, контролирование процесса является менее сложным. Отсутствие потока дымовых газов снижает выбросы NO_x и CO_2 на 60% – 75% [18].

Haldor Topsøe Convection Reformer (конвективный риформинг Haldor Topsøe, HTCР) - относительно небольшая часть оборудования, которая объединяет лучистый и конвективный участки обычного риформинга. В результате, подача тепла для реакции риформинга с водяным паром оптимизируется, и процесс позволяет избежать излишней потери энергии, присущей обычным установкам. Газ, выходящий из секции риформинга, охлаждается в результате парообразования, до того, как большая часть водорода образуется в реакторе конверсии. Полученный водород очищают до 99,9 %об. в блоке абсорбции PSA (поглощение под действием давления), а отходящий газ из блока PSA используется в печи риформинга в качестве дополнительного топлива. Типичный расход природного газа составляет 3,3-3,4 Гкал на 1000 м³ водорода. Технология HTCР лучше всего подходит для малых и средних водородных установок (от 500 до 1000 м³/час) и сочетает небольшую площадь установки, низкие затраты и короткое время монтажа [19].

Таблица 1.2 – Сравнение основных рабочих условий приведено ниже для некоторых технологий производства синтез-газа риформингом [20]:

| Параметр | Единица измерения | SMR | ATR | CAR | Газификация нефти |
|----------------------------|--------------------------------|------|---------|---------|-------------------|
| Давление | ат | <40 | <85 | <85 | <85 |
| Температура | °С | ~860 | ~1000 | ~550 | ~1350 |
| Сырьё | Природный газ, нефтя | | | | Различное |
| Использование катализатора | | Да | Да | Да | Нет |
| Проскок метана | % мольн. | 2-7 | 0.3-1.0 | 0.3-1.0 | <0.3 |
| Соотношение | м ³ /м ³ | - | ~0.7 | ~0.6 | ~1.0 |

| | | | | | |
|----------------|--|--|--|--|--|
| кислород/сырьё | | | | | |
|----------------|--|--|--|--|--|

Модернизация парового риформинга метана. Если требуется увеличение от 10% до 50% существующих возможностей парового риформинга, модернизация часто более рентабельна, чем строительство новой установки или покупка водорода извне. Водородные установки обычно подразделяются на две группы по типу системы удаления CO₂. Установки, построенные после 1980-х годов, обычно используют адсорбцию под давлением (PSA) для очистки, тогда как старые водородные установки используют мокрую чистку. Однако многие проблемы, возникающие при реконструкции, являются общими для обоих типов установок [21].

Некоторые процессы риформинга рассчитаны на сокращение первичного риформинга путем переноса части тепловой нагрузки на вторичный риформинг из-за низкой эффективности первичного риформинга. Некоторые из изменений в традиционном риформинге [7]: уменьшение огневого нагрева в основном риформинге, увеличение потока воздуха для вторичного риформинга и более низкие уровни инертных веществ в синтезируемом газе.

Снижение количества сжигаемого топлива в первичном риформинге. Уменьшение подачи тепла в первичный риформинг означает, что температура выхода снижается до примерно 700 °C; эффективность сжигания топлива увеличивается; размеры и стоимость первичного риформинга снижаются. Более мягкие условия эксплуатации продлевают срок службы катализатора, срок службы каталитической трубки и срок службы выпускного коллектора. Степень риформинга снижается в соответствии с более низким уровнем подачи тепла и более низкой температурой. Как правило, допустимо небольшое снижение отношения пара к углероду (по сравнению с традиционной установкой) [7].

Увеличенная подача технологического воздуха в вторичный риформинг. Уменьшение нагрева установке первичного риформинга

означает, что увеличение внутреннего сжигания необходимо для достижения примерно такой же степени риформинга в общем. Несколько более высокий проскок метана (и, следовательно, более низкая температура на выходе вторичного риформинга) является приемлемым и предпочтительным в этом типе процесса. Это связано с тем, что метан удаляется при окончательной очистке.

Необходимое количество технологического воздуха примерно на 50% выше, чем в обычном процессе, что требует увеличения мощности и затрат энергии на компримирование. Воздушный компрессор обычно приводится в действие газовой турбиной, и отработанный газ от турбины используется в качестве воздуха для горения в первичной установке риформинга. Некоторый избыток пара доступен для экспорта при использовании газовой турбины [7].

Теплообменный автотермический риформинг. Новой разработкой в конце 1980-х годов стал теплообменный автотермический риформинг. В этом процессе теплосодержание вторичного газа риформинга используется в первичной установке риформинга с новой конструкцией. Этот риформинг представляет собой газовый нагреватель, теплообменник, а не традиционную печь. Избыточный воздух или обогащенный кислородом воздух требуется во вторичной установке риформинга для удовлетворения теплового баланса в такой автотермической установке [7].

Выбросы в атмосферу значительно уменьшаются за счет удаления дымового газа из первичного риформинга. Выбросы NO_x могут быть уменьшены на 50% или более по сравнению с обычным паровым риформингом. Уровень сокращения выбросов NO_x зависит от степени дополнительного сжигания на установке [7].

Действуют две установки такого рода, а некоторые другие находятся на стадии эксперимента. По состоянию на 1999 год мощность одной установки была ограничена до 1000 тонн в день или менее [8], а также были построены четыре установки, которые использовали этот тип технологии от

Synetix. Этот тип риформинга, называемый газовым регенератором (GHR), показан на рисунке 2 [22].

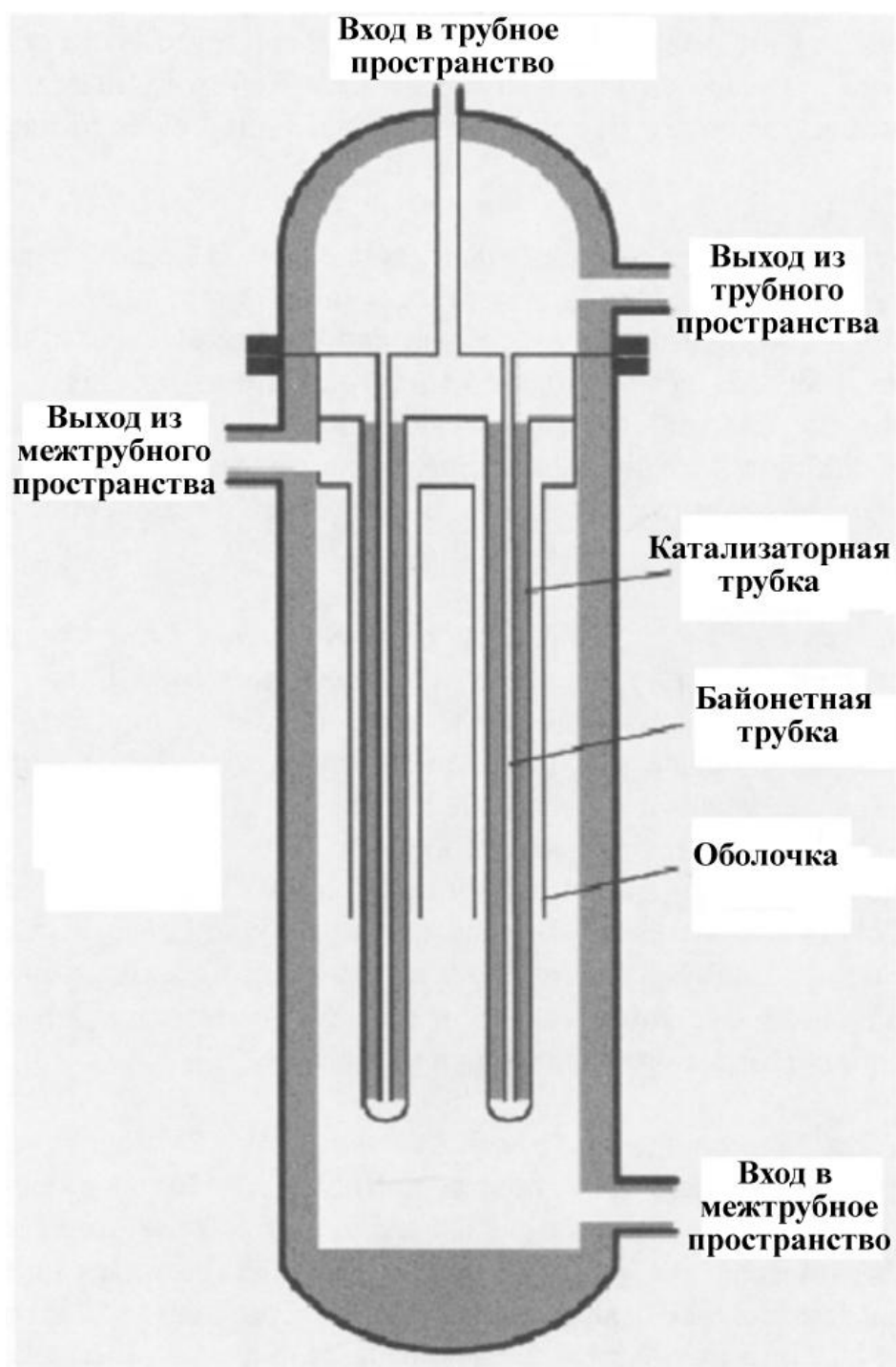


Рисунок 1.4 – Газовый регенератор (GHR).

Synetix разработала модифицированную конструкцию GHR, известную как Улучшенный (Advanced) GHR или AGHR. BHP Petroleum of Australia стала первым оператором AGHR в апреле 1998 года. Конструкция

AGHR имеет много общих черт с оригинальным дизайном GHR, но основное различие заключается в том, что она использует однопроходную трубчатую конструкцию, в то время как GHR использует байонетный трубчатый риформинг. Основываясь на опыте ВНР Petroleum, дизайн AGHR приводит к снижению стоимости, большей простоте в эксплуатации, простоте изготовления и позволяет масштабировать мощности, превышающие текущие мировые масштабы. (см. рисунок 3). [22]

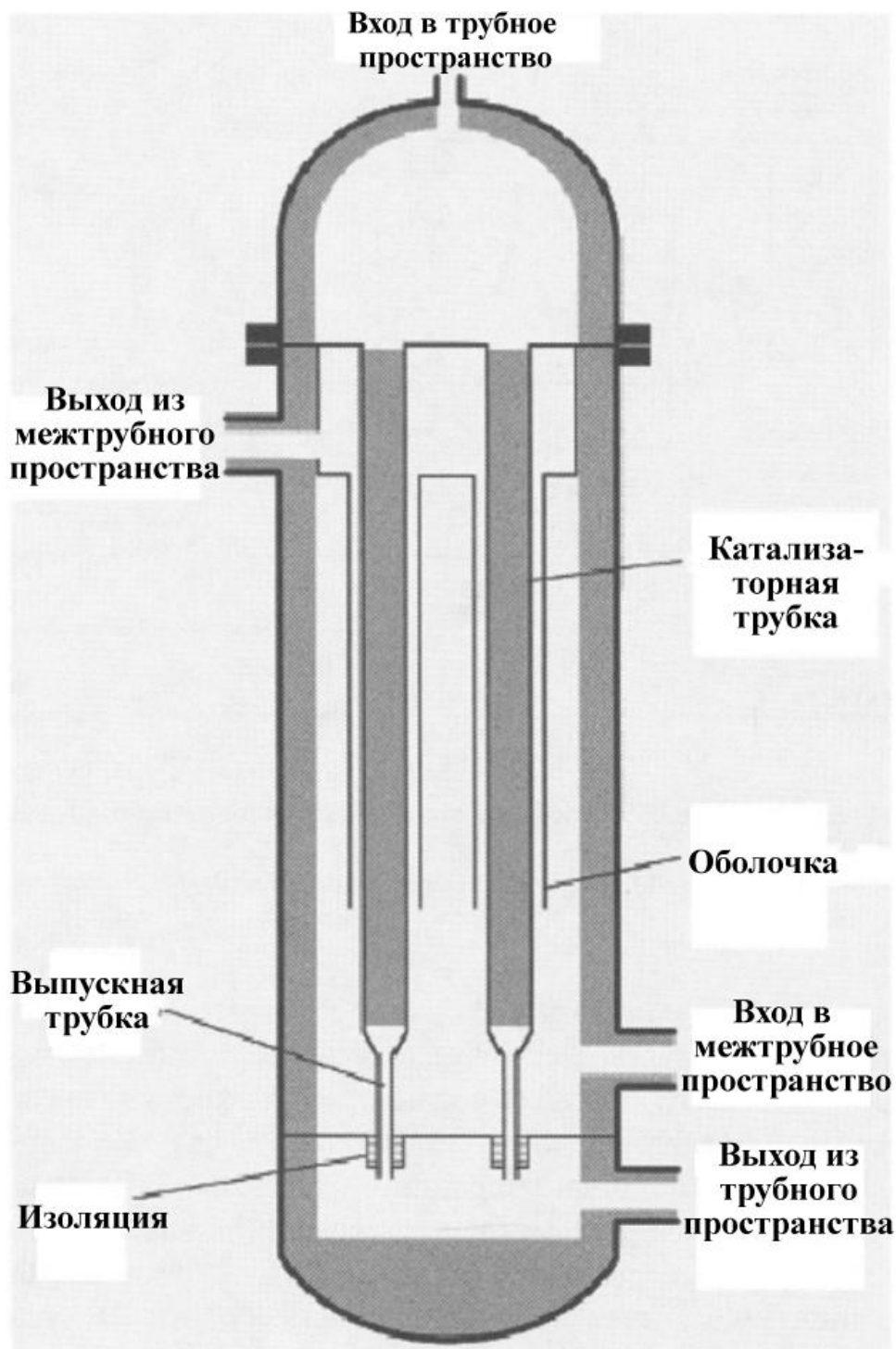


Рисунок 1.5 – Улучшенный газовый регенератор.

Паровой риформинг с абсорбцией под давлением (PSA). В Венесуэле на заводе *Compagnia Hidrogeno de Paraguana (CHP)* была установлена водородная установка, основанная на новом дизайне, для подачи водорода на нефтеперерабатывающий завод. Завод является совместным предприятием *BOC Group* и *Foster Wheeler* и был запущен в сентябре 1997 года. Эта установка сократила общий объем сжигаемого топлива, по оценкам, на 4%, и стоимость, которая оценивается на 23% ниже, чем у предыдущих установок того же размера. Завод использует паровой риформинг с очисткой с помощью PSA для получения 50 миллионов SCFD водорода при чистоте 99,5% и давлении 400 фунтов на квадратный дюйм. Схематическая схема процесса показана на рисунке 4 [23].

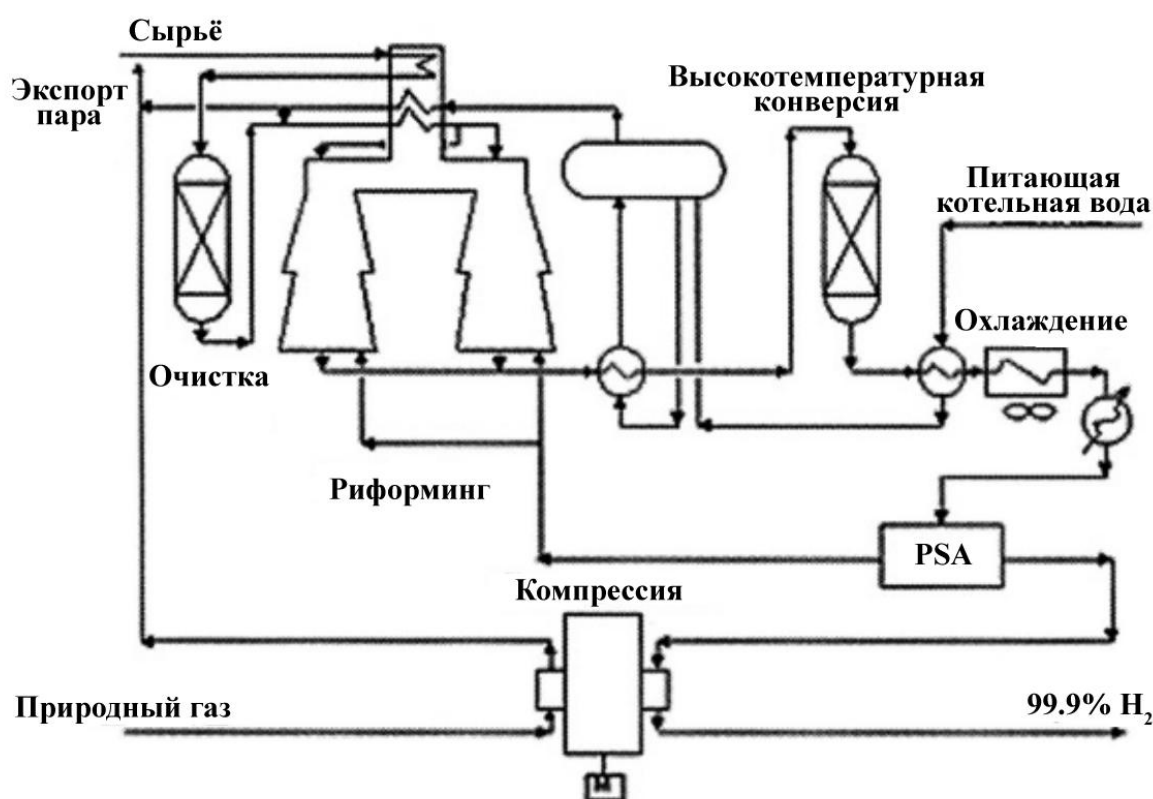


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема установки получения водорода, основанной на паровом риформинге природного газа с очисткой по методу PSA.

Увеличение количества сжигаемого топлива и другие улучшения риформинга. Производительность установки обычно может быть увеличена за счет увеличения огневого обогрева риформинга. Это первый вариант, который многие операторы считают приемлемым, когда требуется производить больше водорода. По мере увеличения скорости потока через трубки увеличивается степень нагрева. Это приводит к увеличению температуры металла в трубах. Поскольку срок службы трубки зависит от температуры трубы при заданной толщине стенки, срок службы трубки, вероятно, будет уменьшен. Эта проблема может быть решена путем: 1) снижения температуры выхода риформинга (что приводит к более низкой конверсии) или 2) путем принятия более короткого срока службы трубки. Также необходимо изучить другие ограничения на оборудование, такие как мощность вентилятора (ID), мощность горелки, размеры клапана и т. д. [24].

Если срок службы трубок в лучистой части уже подходит к концу, обновление этой части может быть привлекательным и может обеспечить увеличение мощности до 10%. Изменения в металлургии с 1970-х годов позволили осуществить следующие изменения условий эксплуатации [20]:

| | |
|-------------------------------|---|
| 1970-е годы: трубы НК-40 | 300 фунт/дюйм ² и 1450 ° F (790 ° C) |
| 1980-е годы: HP Tubes | 325 фунт/дюйм ² и 1550 ° F (845 ° C) |
| 1990-е годы: Microalloy Tubes | 450 фунт/дюйм ² и 1575 ° F (855 ° C) |

Если установлены трубки Microalloy, риформинг может работать с повышенными скоростями потока и более высокими температурами отходящих газов риформинга. Можно использовать риформинг, чтобы обеспечить либо 1) больше пара и больше водорода, либо 2) более мягкие условия эксплуатации. Если требуется больше пара и больше водорода, риформинг работает с более низким соотношением пар-углерод, сохраняя при этом чистоту водорода, больше пара доступно для экспорта. Если поток технологического пара снижается, возможно получение большего количества

водорода без увеличения падения давления в системе. В случаях, когда нужная пропускная способность обеспечена и больше пара не требуется, могут быть получены более мягкие условия эксплуатации. Более высокое отношение пара к углероду используется для снижения температуры металла в каталитической трубке и обеспечивает более длительный срок службы или повышенный запас прочности [21].

Новые материалы для труб также могут обеспечить лучшую работоспособность и надежность. Когда НК-40 был лучшим материалом для труб, некоторые печи использовали шахматную упаковку рядов для упаковки большего количества трубок и большего количества катализатора в данную топку. Однако несбалансированное излучение на трубах вызывало изгибания и повышенное напряжение на отводы. Чтобы преодолеть эту проблему, можно использовать трубы большего диаметра (изготовленные из более прочных материалов). Эти новые трубки обеспечивают более эквивалентную мощность, и требуется меньше трубок [21].

Чтобы помочь оценить качество труб, Quest Integrated разработала систему контроля труб с использованием лазерного измерения для более точного определения диаметра трубы. Новая система называется LOTIS (Laser Optical Tube Inspection System), и она обеспечивает быстрое измерение диаметра трубы риформинга с очень высокой точностью. Данные LOTIS можно использовать для оценки оставшегося срока службы трубки, определения соответствующих рабочих параметров или определения труб, которые необходимо заменить [25].

Улучшения секции конвекции и регенерации отработанного тепла.

В то время как водород производится в лучистой секции, конвекционная секция 1) извлекает отработанное тепло от дымовых газов и 2) охлаждает достаточное количество газов, чтобы они могли быть удалены через дымовую трубу или вентилятор с форсированной тягой (ID). Проблемы конвекционной секции обычно проявляются в виде высоких температур

змеевиков или в ограниченной пропускной способности. Эти проблемы вызваны высокими объемами или температурами дымовых газов [21].

Одной из наиболее эффективных модификаций риформинга является использование тепла из секции конвекции для предварительного нагрева питающей секции. Это уменьшает нагрузку на лучистую секцию и количество сжигаемого топлива. Эффективность этого варианта ограничивается только из-за риска коксования в змеевике предварительного нагрева, материала змеевика предварительного нагрева и материала системы впуска в лучистую секцию. Этот вариант используется для увеличения мощности на 10% без увеличения температуры в лучистой секции [21].

Конвективные теплопередающие риформинги обеспечивают дополнительную мощность риформинга, используя тепло, содержащееся в выходных газах первичного риформинга. Доступны несколько конструкций, но не все они были коммерциализированы. Эти устройства обычно заменяют часть или весь котёл-утилизатор. Таким образом, они значительно уменьшают парообразовательную мощность риформинга. Возможны потенциальные увеличения мощности от 10% до 30%. Изменения являются капиталоемкими, но относительно простыми в реализации [26].

Улучшения с использованием предварительного подогрева воздуха для сжигания. Предварительный нагрев воздуха для сжигания уменьшает поток дымовых газов через печь. В результате вентиляторы ID и весь конвекционный отсек обрабатывают более низкий объем горячих газов [21].

Наиболее распространенным вариантом является использование теплообмена с дымовыми газами. Для новых блоков это может дать преимущество очень высокой эффективности, поскольку теплоотводом является окружающий воздух. Независимо от этого, возможность такой модернизации установки риформинга будет зависеть от: 1) конфигурации печи и 2) текущей газовой системы. Из-за необходимых изменений вентиляторов и воздухопроводов эта система может быть слишком дорогостоящей для модификации [21].

Другим вариантом является использование пара для предварительного нагрева воздуха. Он может быть более экономичным в установке, поскольку затронута только воздушная сторона риформинга. Система дымовых газов остается нетронутой. В одном случае для подогрева воздуха для горения до 400 °F использовали пар 600 фунтов на квадратный дюйм. Это позволило увеличить производительность на 12% при одинаковой скорости горения топлива и неизменном потоке воздуха для горения [21].

Третий вариант - использовать циркулирующую котельную воду для предварительного нагрева воздуха. Если в пар уже включены циркуляционные насосы, возможно, не нужно расширять существующую систему насосов. Последние два варианта имеют дополнительное преимущество в уменьшении количества пара, которое отдает паровой барабан [21].

Более низкое отношение пара к углероду в установках на основе PSA. Снижение отношения пара к углероду может быть включено в качестве отдельного варианта или в сочетании с другими вариантами устранения недостатков. Установки с исходным сырьем, отличным от нефти, должны иметь отношение пара к углероду от 2,5 до 3,5. У установок есть потенциал для быстрого увеличения производства водорода, если они работают при соотношении пара к углероду, превышающем 3,5. Однако следует отметить, что снижение отношения пара к углероду на обычной (то есть не на основе PSA) установке приведет к снижению чистоты водорода и уменьшению энергии, доступной для блока удаления CO₂ [24].

Пост-риформинг (EHTR и O₂ вторичный риформинг). Усиленный теплоперенос (EHTR) использует тепло от сбросов обогреваемого пламенем риформинга для риформинга дополнительного сырья. Риформинг парового риформинга метана EHTR эксплуатировался Air Products с середины 1980-х годов в Калифорнии. В этом риформинге часть пара и углеводородного сырья обходит первичный риформинг и проходит через теплообменник, содержащий катализатор в трубах. Исходный поток первичного риформинга

обеспечивает теплоту для ЕНТР путем пропускания риформированного газа по схеме противотока на внешней стороне труб ЕНТР, которые содержат катализатор. ЕНТР может увеличить существующую мощность установки до 25% и устранить или уменьшить избыточное производство пара установкой парового риформинга метана [24].

Другой проект пост-рифформинга в коммерческой эксплуатации называется вторичным кислородным риформингом. Эта технология в основном использовалась в сочетании с модернизацией риформингов аммиачных установок для получения водорода. Установка вторичного кислородного риформинга устанавливается непосредственно после установки первичного риформинга. Как и в случае обычного вторичного риформинга, часть риформинг-нагрузки смещается от первичной к вторичной. Вторичная установка кислородного риформинга обеспечивает низкий проскок метана и даёт возможность понижать температуру на выходе первичной установки. Поэтому первичный риформинг может обрабатывать больше подаваемого газа без увеличения огневого нагрева риформинга [24]. Для парогазовых установок старшего поколения, которые используют удаление CO_2 и метанирование, вторичный кислородный риформинг может обеспечить увеличение мощности от 30% до 50%. Это увеличение мощности может быть достигнуто без увеличения количества сжигаемого топлива, поскольку количество технологического пара можно резко уменьшить, чтобы обеспечить большую пропускную способность. Уровни NO_x и SO_x в результате остаются неизменными. Стоимость кислорода является основным фактором при оценке экономики, связанной с этим вариантом [26].

Вторичный риформинг-сосуд представляет собой огнеупорный футерованный сосуд с кислородной горелкой в верхней горловине и неподвижным слоем катализатора. Установка вторичного риформинга обычно требует значительных изменений в системе удаления CO_2 . Чистота водорода может быть увеличена до 98%. Экономика обычно зависит от надежного источника недорогого кислорода [26].

Сводная таблица вариантов расширения. Некоторые варианты расширения и модификации сравниваются в таблице 5.

Таблица 1.3 – Некоторые варианты расширения

| Вариант расширения | Увеличение мощности по производимому водороду | Количество пара | Количество сырья | Количество топлива | Стоимость | Проблемы |
|--|---|---|---|---|-----------|--|
| Увеличение количества сжигаемого топлива | 7-10% | Пропорционально, при условии адекватной поверхности конвекции | Пропорционально увеличению производимой продукции | Пропорционально увеличению производимой продукции | Низкая | Длительность использования труб |
| Уменьшение отношения пар/углерод | 0-4% | Возрастает | Возрастает | Уменьшение | Низкая | Более низкая чистота H ₂ |
| Предрифформинг | 8-10% | Уменьшение на 10-15% | Пропорционально | То же | Средняя | Стоимость предварительного рифформинга |
| Пост-рифформинг | 20-30% | Уменьшение на 15-30% | Немного возрастает | То же | Высокая | Пыление металла (ЕНTR), стоимость O ₂ |

Маломасштабный рифформинг. Маломасштабные системы рифформинга являются привлекательными для ряда компаний, разрабатывающих системы топливных элементов для дома и автомобилей. Задолго до того, как эти системы станут доступными и достаточно простыми для использования в качестве компонентов домашней электросистемы, они могут быть экономически эффективными для промышленных систем водоснабжения [27].

Маломасштабные системы риформинга являются относительно сложными, потому что им нужны системы подачи топлива и воздуха, риформинг, система очистки водорода и различные вспомогательные системы охлаждения и очистки воды для работы. Кроме того, системы должны использовать конкретный углеводород, который доступен по разумной цене в месте нахождения клиента. Эти системы, вероятно, лучше всего подходят для потребителей с потреблением водорода в диапазоне от 1500 до 10000 scf/hr. Они наиболее экономически эффективны при использовании для получения водорода с чистотой 99,9% или ниже. С 2001 года маломасштабные системы риформинга в этом диапазоне мощностей не были коммерциализированы. Но они находятся на стадии усиленного развития [27].

Однако установки с производительностью немного более 20 000 scfh или выше доступны от Air Products и Hydro-Chem. Различные варианты доступны для удовлетворения конкретных прикладных потребностей. Все эти конструкции основаны на паровом риформинге в сочетании с PSA и доступны как 1) Low Capital Units, 2) High Export Steam Units и 3) Low Energy Units (Low Feed & Fuel). Водородные установки Hydro-Chem основаны на собственной технологии парового риформинга с использованием круглого, модернизированного, проточного риформинга «баллонного» типа. В зависимости от потребностей клиента, процесс затем продолжается этапом очистки с использованием собственной, 4-полочной PSA-технологии, Linde 5-полочной добавочной технологией PSA или устройством для промывки.

В 1998 году компания Praxair установила небольшую водородную систему на Kobelco Metal Powder of America в Сеймуре, штат Индиана. Эта генерирующая система может производить 30 000 кубических футов в час (800 кубических метров в час) водорода с чистотой 99,99% [28].

Водородная система объединяет технологию некриогенной газоочистки Praxair с технологией переработки природного газа Международных топливных элементов (IFC). Система может использовать

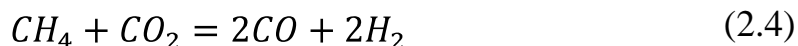
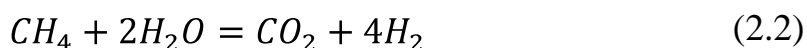
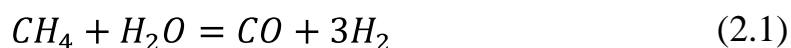
либо природный газ, либо пропан. Затраты на производство водорода примерно на 20% ниже, чем у парового риформинга метана и примерно на 15% ниже, чем при поставках жидкого водорода. Производительность системы варьируется от 6000 до 30 000 scf в час водорода с чистотой до 99,999% [28].

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ГЛУБОКОЙ МОДЕРНИЗАЦИИ ОТДЕЛЕНИЯ РИФОРМИНГА ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА

2.1. Существующая схема работы АМ-76

Первичный риформинг. После смешения парогазовая смесь с температурой 360-380 °С направляется в змеевик подогревателя ПГС, расположенный в конвекционной части трубчатой печи, где подогревается за счет тепла дымовых газов, образующихся при сжигании топливного газа потолочных горелок. Нагретая до температуры н/б 520 °С парогазовая смесь (ПГС) распределяется по всей площади над сводом трубчатой печи. К каждому коллектору подсоединено по 42 реакционных трубы, опущенных на специальных подвесках в радиантную зону печи.

Трубы заполнены никелевым катализатором. В реакционных трубах на никелевом катализаторе при температуре 760-830 °С и давлении на выходе из труб не выше 33 ати (и объемной скорости 1790 час⁻¹) осуществляется процесс паровой каталитической конверсии природного газа по реакциям:

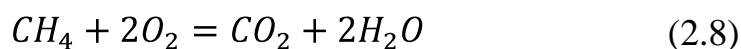
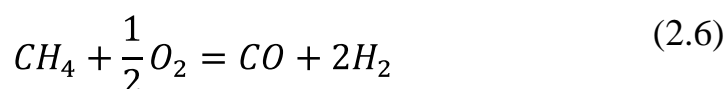


Если соотношение пар:газ снизится до 2,5:1 – возможно выделение свободного углерода (за счет крекинга метана), который отлагаясь на катализаторе снижает его активность. При этом происходит разрушение зерен катализатора и рост гидравлического сопротивления в слое катализатора:

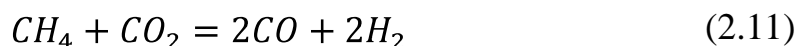
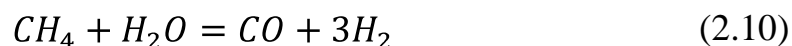


Вторичный риформинг. В процессе этой стадии происходит окончательная конверсия непрореагировавшего метана кислородом воздуха и паром в шахтном конверторе с одновременным обеспечением нужного соотношения водорода к азоту в синтез-газе. Процесс конверсии метана осуществляется на никелевом катализаторе при температуре на выходе из реактора не более 1010 °С и давлении не более 32 кгс/см².

Взаимодействие метана, водорода и окиси углерода с кислородом воздуха в свободном объеме над катализатором протекает при температуре до 1200-1245 °С по следующим реакциям:



Конверсия остаточного метана осуществляется на никелевом катализаторе при температуре не выше 950-1010 °С и объемной скорости 3940 час⁻¹ по реакциям:



Воздух, необходимый для процесса, берется из атмосферы и поступает в двухкорпусный четырехступенчатый центробежный компрессор. После компрессора с давлением не более 35 кгс/см² подается в конвертор

метана 11 ступени через змеевик подогревателя воздуха, расположенный в конвекционной зоне трубчатой печи [29].

2.2. Предложения по модернизации АМ-76

Первичный риформинг. Реакция (2.4) в традиционных условиях конверсии вносит достаточно малый вклад в получение водорода. Поэтому с целью обеспечения дополнительного количества водорода получаемого за счет реакции метана с углекислым газом мы увеличиваем концентрацию углекислого газа в реакционных газах, за счет введения в смесь дополнительного количества углекислого газа с «грязной» фракции отделения очистки. Таким образом, помимо получения дополнительного количества водорода по реакции (2.4), достигается также снижение выбросов углекислого газа в атмосферу, уменьшая тем самым техногенную нагрузку на окружающую среду.

Также в первичном риформинге для обеспечения большей полноты протекания реакций (2.1-2.4) и уменьшения количества непрореагировавшего метана, мы заменяем инжекционные горелки на горелки с принудительной подачей, которые обладают большей производительностью, что также даёт возможность поднять температуру до 850 °С.

Вторичный риформинг. После внесения описанных изменений в первичный риформинг, состав выходящего газа меняется в сторону уменьшения количества метана, так как большая его часть пошла на реакцию с углекислым газом в первичном риформинге. Был выполнен расчёт материального баланса первичного риформинга в программе «Технолог» с учётом предлагаемых изменений для первичного риформинга, который показал очень низкое содержание метана в смеси газов, подаваемых на вторичный риформинг. Для того, чтобы обеспечить вторичный риформинг достаточным количеством метана для получения ещё большего количества водорода по сравнению с традиционными установками, мы изменяем

конструкцию смесителя с 2-х канального на 3-х канальный для подачи дополнительного количества метана, а также производим расчёт материального баланса вторичного риформинга в программе «Технолог».

3. РАСЧЁТНАЯ ЧАСТЬ

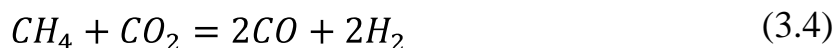
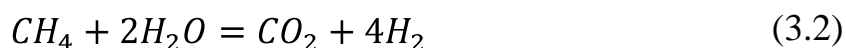
3.1 Печь I риформинга

3.1.1. Расчёт материального баланса I риформинга.

Расчёт материального баланса I риформинга был выполнен с помощью программы «Технолог».

Исходные данные для расчёта были следующими:

Протекающие реакции:



Температура 850 °С, давление 30 ат.

Состав газа на входе в печь I риформинга представлен в таблице.

Таблица 3.1 - Состав газа на входе в печь I риформинга.

| Вещество | Доля, % об. |
|------------------|-------------|
| CH ₄ | 26.8334 |
| H ₂ O | 71.2103 |
| CO ₂ | 1.9563 |

Результаты расчёта материального баланса на основе этих исходных данных, выполненных в программе «Технолог», представлены на рисунке.

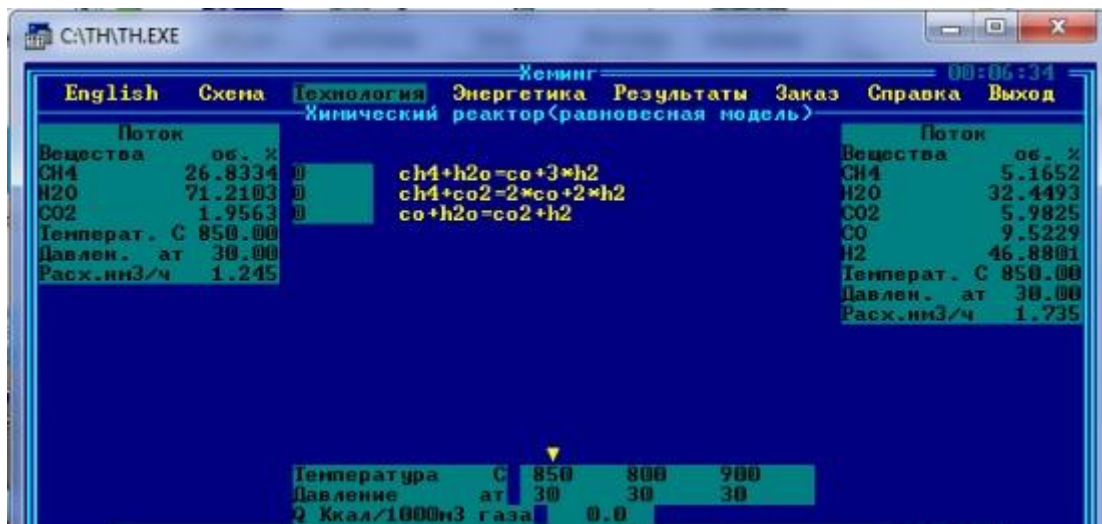
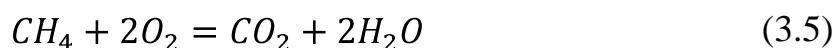


Рисунок 3.1 - Результаты расчёта материального баланса I риформинга в программе «Технолог».

3.1.2. Материальный баланс горения топливного газа на инжекционных горелках

Рассчитаем материальный баланс горения природного газа на инжекционных горелках. Основная реакция следующая:



Вследствие высокой температуры горения, считаем, что реакция горения протекает полностью и метан в дымовых газах отсутствует.

26000 м³/ч – это количество метана, которое подается в печь на сжигание.

$$m(CH_4) = \frac{26000 * 22.4}{16} = 36400 \text{ кг/ч}$$

$$n(CH_4) = \frac{36400}{16} = 2275 \text{ кмоль/ч} ,$$

где $m(CH_4)$ – масса метана, подаваемого в печь

$n(CH_4)$ – количество метана

Рассчитаем количество кислорода, необходимое для окисления рассчитанного количества метана:

$$n(O_2) = 2 * n(CH_4) = 2 * 2275 = 4550 \text{ кмоль/ч}$$

$$m(O_2) = 4550 * 32 = 145600 \text{ кг/ч} ,$$

где $m(O_2)$ – масса кислорода, подаваемого в печь

$n(O_2)$ – количество кислорода

Считаем, что в воздухе содержится 21% об. кислорода и 79% об. азота. Тогда количество азота:

$$n(O_2) = 4550 \text{ кмоль/ч} - 21\%;$$

$$n(N_2) = x \text{ кмоль/ч} - 79\% \Rightarrow n(N_2) = 17116,67 \text{ кмоль/ч}$$

$$m(N_2) = 17116,67 * 28 = 479266,76 \text{ кг/ч} \quad ,$$

где $m(N_2)$ – масса азота, подаваемого в печь

$n(N_2)$ – количество азота

Азот в реакции горения не участвует, поэтому статьи прихода и расхода по азоту равны.

Рассчитаем оставшиеся статьи расхода:

$$n(O_2) = n(H_2O) = 4550 \text{ кмоль/ч}$$

$$n(CO_2) = n(CH_4) = 2275 \text{ кмоль/ч}$$

$$m(H_2O) = 4550 * 18 = 81900 \text{ кг/ч}$$

$$m(CO_2) = 2275 * 44 = 100100 \text{ кг/ч} \quad ,$$

где $m(CO_2)$ – масса углекислого газа

$n CO_2$ – количество

$m(H_2O)$ – масса воды

$n(O_2)$ – количество кислорода

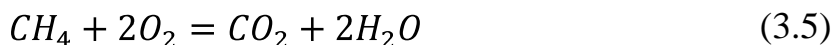
Сведём результаты расчётов в таблицу.

Таблица 3.2 – Материальный баланс реакции горения на инжекционных горелках

| приход | | | | | расход | | | | |
|------------------|--------|----------|--------|-----------|------------------|--------|----------|--------|-----------|
| В-во | % моль | кмоль/ч | % масс | кг/ч | В-во | % моль | кмоль/ч | % масс | кг/ч |
| CH ₄ | 16,32 | 2275 | 5,5 | 36400 | CH ₄ | - | - | - | - |
| O ₂ | 32,64 | 4550 | 22,02 | 145600 | O ₂ | - | - | - | - |
| N ₂ | 51,04 | 17116,67 | 72,48 | 479266,76 | N ₂ | 51,04 | 71,16 | 72,48 | 479266,76 |
| H ₂ O | - | - | - | - | H ₂ O | 32,64 | 4550 | 12,38 | 81900 |
| CO ₂ | - | - | - | - | CO ₂ | 16,32 | 2275 | 15,14 | 100100 |
| Итого: | 100 | 13941,67 | 100 | 661266,76 | Итого: | 100 | 13941,67 | 100 | 661266,76 |

3.1.3. Материальный баланс реакции на горелках с принудительной подачей воздуха

Рассчитаем материальный баланс горения природного газа на горелках с принудительной подачей воздуха. Основная реакция следующая:



26000 м³/ч – это количество метана, которое подается в печь на сжигание

$$m(CH_4) = \frac{26000 * 22,4}{16} = 36400 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$
$$n(CH_4) = \frac{36400}{16} = 2275 \text{ кмоль/ч,}$$

где $m(CH_4)$ – масса метана, подаваемого в печь

$n(CH_4)$ – количество метана

Рассчитаем количество кислорода, необходимое для окисления рассчитанного количества метана.

С учетом избытка кислорода подаваемого на горелки с принудительной подачей и равного примерно 5%, считаем что не прореагировало также 5%.

С учетом избытка, приход кислорода составит:

$$n(O_2)_{\text{общ.}} = 2 * n(CH_4) * 1,05 = 2 * 2275 * 1,05 = 4777,5 \text{ кмоль/ч}$$

Считаем количество прореагировавшего кислорода:

$$n(O_2)_{\text{прореаг.}} = 2 * n(CH_4) = 2 * 2275 = 4550 \text{ кмоль/ч,}$$

где $n(O_2)$ – количество кислорода

Найдем количество непрореагировавшего кислорода:

$$\begin{aligned}n(O_2)_{\text{непрореаг.}} &= n(O_2)_{\text{общ.}} - n(O_2)_{\text{прореаг.}} = 4777,5 - 4550 \\ &= 227,5 \text{ кмоль/ч}\end{aligned}$$

Тогда его масса составит:

$$\begin{aligned}m(O_2)_{\text{прореаг.}} &= 227,5 * 32 = 7280 \text{ кг/ч} \\ m(O_2) &= 4777,5 * 32 = 152880 \text{ кг/ч},\end{aligned}$$

где $m(O_2)$ – количество кислорода

Считаем, что в воздухе содержится 21% об. кислорода и 79% об. азота. Тогда количество азота:

$$\begin{aligned}n(O_2) &= 4777,5 \text{ кмоль/ч} - 21\%; \\ n(N_2) &= x \text{ кмоль/ч} - 79\% \quad \Rightarrow \quad n(N_2) = 17972,5 \text{ кмоль/ч} \\ m(N_2) &= 17972,5 * 28 = 503230 \text{ кг/ч}\end{aligned}$$

где $m(N_2)$ – масса азота, подаваемого в печь

$n(N_2)$ – количество азота

Рассчитаем оставшиеся статьи расхода:

$$\begin{aligned}n(O_2) &= n(H_2O) = 4777,5 \text{ кмоль/ч} \\ n(CO_2) &= n(CH_4) = 2275 \text{ кмоль/ч} \\ m(H_2O) &= 4777,5 * 18 = 85995 \text{ кг/ч} \\ m(CO_2) &= 2275 * 44 = 100100 \text{ кг/ч},\end{aligned}$$

где $m(CO_2)$ – масса углекислого газа

$n CO_2$ – количество

$m(H_2O)$ – масса воды

$n(O_2)$ – количество кислорода

Сведём результаты расчётов в таблицу.

Таблица 3.3 – Материальный баланс реакции горения на горелках с принудительной подачей воздуха

| приход | | | | | расход | | | | |
|------------------|-----------|---------|-----------|--------|------------------|-----------|---------|-----------|--------|
| В-во | % моль | кмоль/ч | % масс | кг/ч | В-во | % моль | кмоль/ч | % масс | кг/ч |
| CH ₄ | 9,1 | 2275 | 5,2 | 36400 | CH ₄ | - | - | - | - |
| O ₂ | 19,1 | 4777,5 | 22,1 | 152880 | O ₂ | 0,9 | 227,5 | 1 | 7280 |
| N ₂ | 71,8 | 17972,5 | 72,7 | 503230 | N ₂ | 71,8 | 17972,5 | 72,7 | 503230 |
| H ₂ O | - | - | - | - | H ₂ O | 18,2 | 4550 | 11,8 | 81900 |
| CO ₂ | - | - | - | - | CO ₂ | 9,1 | 2275 | 14,5 | 100100 |
| Итого: | 100 | 25025 | 100 | 692510 | Итого: | 100 | 25025 | 100 | 692510 |

3.1.4. Тепловой баланс реакции на горелках с принудительной подачей

Рассчитаем тепловой баланс реакции на горелках с принудительной подачей

Уравнение теплового баланса имеет вид:

$$\Sigma Q_{\text{фс}} + Q_{\text{сгор.}} = Q_{\text{фп}} + Q_{\text{пот}}, \quad (3.6)$$

где $\Sigma Q_{\text{фс}}$ – общая теплота потока сырья

$Q_{\text{сгор.}}$ – теплота сгорания

$Q_{\text{фп}}$ – теплота потока продуктов

$Q_{\text{пот}}$ – потери

Температура топливного газа на входе в печь 115°C

Для расчета общей теплоты потока сырья $Q_{\text{фс}}$, найдем теплоту каждого из компонентов при данной температуре:

$$Q_{\text{ф}} = G * C * t, \quad (3.7)$$

Где G – массовый поток компонента

C – теплоёмкость компонента

t – температура компонента

$$Q_{\text{фCH}_4} = G_{\text{CH}_4} * C_{\text{CH}_4} * 115 = 36400 * 2,48 * 115 = 10381,3 \text{ МДж}$$

$$Q_{\text{фO}_2} = G_{\text{O}_2} * C_{\text{O}_2} * 115 = 152800 * 0,938 * 115 = 16491,2 \text{ МДж}$$

$$Q_{\text{фN}_2} = G_{\text{N}_2} * C_{\text{N}_2} * 115 = 503230 * 1,043 * 115 = 60360 \text{ МДж}$$

Найдем теплоту общего потока топливного газа:

$$\Sigma Q_{\text{фс}} = Q_{\text{фCH}_4} + Q_{\text{фO}_2} + Q_{\text{фN}_2} = 87232,5 \text{ МДж}$$

Найдем теплоту реакции сгорания:

$$Q_{\text{сгор.}} = G_{\text{газа}} * q_{\text{гор.}} = 36400 * 50,1 = 1823640 \text{ МДж}$$

Приход тепла:

$$\Sigma Q_{\text{фс}} + Q_{\text{сгор.}} = 87232,5 + 1823640 = 1910872,5 \text{ МДж}$$

Найдем $Q_{\text{фп}}$ и $Q_{\text{пот}}$, приняв $Q_{\text{пот}} = 0,05 * Q_{\text{фп}}$, составим уравнение:

$$1910872,5 \text{ МДж} = Q_{\text{фп}} + 0,05Q_{\text{фп}};$$

$$Q_{\text{фп}} = \frac{1910872,5}{1,05} = 1819878,57 \text{ МДж}$$

$$Q_{\text{пот}} = Q_{\text{фп}} * 0,05 = 90993,92 \text{ МДж}$$

$$Q_{\text{фп}} = G * C * t \quad (3.8)$$

$$Q_{\text{фп}} = Q_{\text{CH}_4\text{п}} + Q_{\text{O}_2\text{п}} + Q_{\text{N}_2\text{п}} + Q_{\text{H}_2\text{Oп}} + Q_{\text{CO}_2\text{п}}$$

$$1819878,57 \text{ МДж} = t_{\text{п}}(G_{\text{O}_2} * C_{\text{O}_2} + G_{\text{N}_2} * C_{\text{N}_2} + G_{\text{H}_2\text{O}} * C_{\text{H}_2\text{O}} + G_{\text{CO}_2} * C_{\text{CO}_2})$$

$$t_{\text{п}} = \frac{1819878,57 * 1000}{7280 * 1,109 + 503230 * 1,196 + 81900 * 2,34 + 100100 * 1,27}$$

$$t_{\text{п}} = 2036,37$$

3.1.5. Тепловой баланс реакции на инжекционных горелках

Рассчитаем тепловой баланс реакции на инжекционных горелках

Уравнение теплового баланса имеет вид:

$$\Sigma Q_{\text{фс}} + Q_{\text{сгор.}} = Q_{\text{фп}} + Q_{\text{пот}}, \quad (3.6)$$

где $\Sigma Q_{\text{фс}}$ – общая теплота потока сырья

$Q_{\text{сгор.}}$ – теплота сгорания

$Q_{\text{фп}}$ – теплота потока продуктов

$Q_{\text{пот}}$ – потери

Температура топливного газа на входе в печь 115°C

Для расчета общей теплоты потока сырья $Q_{\text{фс}}$, найдем теплоту каждого из компонентов при данной температуре:

$$Q_{\text{ф}} = G * C * t, \quad (3.7)$$

Где G – массовый поток компонента

C – теплоёмкость компонента

t – температура компонента

$$Q_{\text{фCH}_4} = G_{\text{CH}_4} * C_{\text{CH}_4} * 115 = 36400 * 2,48 * 115 = 10381,3 \text{ МДж}$$

$$Q_{\text{фO}_2} = G_{\text{O}_2} * C_{\text{O}_2} * 115 = 145600 * 0,938 * 115 = 15705,9 \text{ МДж}$$

$$Q_{\text{фN}_2} = G_{\text{N}_2} * C_{\text{N}_2} * 115 = 479266,76 * 1,043 * 115 = 57485,7 \text{ МДж}$$

Найдем теплоту общего потока топливного газа:

$$\Sigma Q_{\text{фс}} = Q_{\text{фCH}_4} + Q_{\text{фO}_2} + Q_{\text{фN}_2} = 83572,9 \text{ МДж}$$

Найдем теплоту реакции сгорания:

$$Q_{\text{сгор.}} = G_{\text{газа}} * q_{\text{гор.}} = 36400 * 50,1 = 1823640 \text{ МДж}$$

Приход тепла:

$$\Sigma Q_{\text{фс}} + Q_{\text{сгор.}} = 83572,9 + 1823640 = 1907212,9 \text{ МДж}$$

Найдем $Q_{\text{фп}}$ и $Q_{\text{пот}}$, приняв $Q_{\text{пот}} = 0,05 * Q_{\text{фп}}$, составим уравнение:

$$1907212,9 \text{ МДж} = Q_{\text{фп}} + 0,05Q_{\text{фп}};$$

$$Q_{\text{фп}} = \frac{1907212,9}{1,05} = 1816393,24 \text{ МДж}$$

$$Q_{\text{пот}} = Q_{\text{фп}} * 0,05 = 90819,66 \text{ МДж}$$

$$Q_{\text{фп}} = G * C * t \quad (3.8)$$

$$Q_{\text{фп}} = Q_{\text{CH}_4\text{п}} + Q_{\text{O}_2\text{п}} + Q_{\text{N}_2\text{п}} + Q_{\text{H}_2\text{Oп}} + Q_{\text{CO}_2\text{п}}$$

$$1816393,24 \text{ МДж} = t_{\text{п}}(G_{\text{O}_2} * C_{\text{O}_2} + G_{\text{N}_2} * C_{\text{N}_2} + G_{\text{H}_2\text{O}} * C_{\text{H}_2\text{O}} + G_{\text{CO}_2} * C_{\text{CO}_2})$$

$$t_{\text{п}} = \frac{1816393,24 * 1000}{479266,76 * 1,196 + 81900 * 2,34 + 100100 * 1,27}$$

$$t_{\text{п}} = 1959,58$$

3.1.6. Расчет количества воздуха, необходимого для горения

Для расчёта подачи количества воздуха в выбранные выше горелки с принудительной подачей воздуха и выбора соответствующего оборудования возьмём данные из рассчитанного ранее материального баланса горения:

$$O_2 - 145600 \text{ кг/ч}$$

$$N_2 - 479266,76 \text{ кг/ч}$$

Найдём соответствующие объёмы газов:

$$V_{O_2} = \frac{145600 * 22,4}{32} = 101920 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_{N_2} = \frac{479266,76 * 22,4}{28,01} = 383276,52 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_{\text{возд.}} = 485196,52 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Исходя из расчетов материального баланса горелок необходима подача воздуха $485196,52 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Из каталога продукции компании ВЕЗА [30] выбираем вентилятор ВИР800-16 с производительностью $250000 \text{ м}^3/\text{ч}$. Для обеспечения заданной подачи воздуха установим параллельно 2 вентилятора.

3.1.7. Расчет теплообменника для воздуха

Для обеспечения полного сгорания метана в горелках, а также для введения дополнительного тепла в зону горения вместе с подаваемым воздухом, установим на подаче воздуха теплообменник, обогреваемый дымовыми газами риформинга. Так как воздух и дымовые газы не являются горючими или токсичными газами, возможна установка игольчатых теплообменников с трубами типа 17,5.

Рассчитаем игольчатый рекуператор из труб типа 17,5. Объем нагреваемого воздуха $V_2 = 500000 \text{ м}^3/\text{ч}$. Количество дымовых газов при входе в рекуператор найдем из уравнения материального баланса горелок печи первичного риформинга:

$$V_1 = 25025 \cdot 22,4 = 560560 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Температура подогрева воздуха (у печи) $50 \text{ }^\circ\text{C}$, начальная $20 \text{ }^\circ\text{C}$.
Температура дымовых газов, выходящих из печи, $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Секундные бъемы газов:

$$\text{дымовых газов } V_1 = 560560 / 3600 = 155,71 \text{ м}^3 / \text{с};$$

$$\text{воздуха } V_2 = 500000 / 3600 = 138,89 \text{ м}^3 / \text{с}.$$

Примем падение температуры воздуха от рекуператора до печи $20 \text{ }^\circ\text{C}$, тогда:

$$t_2'' = 50 + 20 = 70 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Средняя теплоемкость воздуха $c_2 = 1,32 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{ }^\circ\text{C})$, дымовых газов $c_1 = 1,51 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{ }^\circ\text{C})$.

Теплота, полученная воздухом в рекуператоре:

$$q_6'' = V_2 \cdot c_2 \cdot (t_2'' - t_2') = 138,89 \cdot 1,32 \cdot (20 - 20) = 9166,74 \text{ кВт.} \quad (3.9)$$

Принимаем потери теплоты рекуператором в окружающее пространство в размере 10 % от q_6'' . Тогда теплота, которую должны отдавать дымовые газы в рекуператоре:

$$q_2'' = q_6'' / 0,9 = 9166,74 / 0,9 = 10185,27 \text{ кВт.} \quad (3.10)$$

Теплота, вносимая дымовыми газами в рекуператор:

$$q_1' = V_1 \cdot c_1' \cdot t_1' = 155,71 \cdot 1,51 \cdot 200 = 47024,42 \text{ кВт.} \quad (3.11)$$

Теплота, уносимая дымовыми газами из рекуператора:

$$q_1'' = q_1' - q_2'' = 47024,42 - 10185,27 = 36839,15 \text{ кВт.} \quad (3.12)$$

Определим температуру дымовых газов на выходе из рекуператора, для этого воспользуемся уравнением теплового баланса.

Отношение водяных эквивалентов:

$$m = V_2 \cdot c_2 / V_1 \cdot c_1 = 138,89 \cdot 1,32 / (155,71 \cdot 1,52) = 0,77. \quad (3.13)$$

Тогда температура дымовых газов на выходе из рекуператора:

$$t_1'' = t_1' - m \cdot (t_2'' - t_2') = 200 - 0,77 \cdot (20 - 20) = 161,5 \text{ }^\circ\text{C.} \quad (3.14)$$

Таким образом, в рекуператоре температура воздуха повышается с 20 до 70 °С, а дымовых газов снижается с 200 до 161,5 °С.

Средняя логарифмическая разность температур для противотока:

$$\Delta t = \frac{\Delta t_{\text{нач}} - \Delta t_{\text{кон}}}{2,3 \cdot \lg \left(\frac{\Delta t_{\text{нач}}}{\Delta t_{\text{кон}}} \right)} = \frac{200 - 70}{2,3 \cdot \lg \left(\frac{200 - 70}{61,5 - 20} \right)} = 135,82 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

В рекуператоре фактически имеет место перекрестный ток. В связи с этим фактическая разность температур для условий примера будет на 5–8 % ниже. Тогда действительная логарифмическая разность температур

$$\Delta t = 135,82 \cdot 0,92 = 124,96 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Примем скорость воздуха в рекуператоре $W_2 = 6$ м/с, а дымовых газов $W_1 = 2$ м/с. Сечение для прохода дыма одной трубы типа 17,5 при длине 880 мм равно 0,06 м², а для прохода воздуха 0,008 м².

Тогда сечение каналов для прохождения воздуха:

$$f_s = V_2 / W_2 = 138,89 / 10 = 13,89 \text{ м}^2,$$

а общее сечение каналов для дыма $f_o = 155,71 / 4 = 38,93 \text{ м}^2$.

Количество труб на пути воздуха приблизительно должно быть $13,89 / 0,008 = 1737$ шт.

На пути дыма число труб составляет $38,93 / 0,6 = 65$ шт.

Принятым значениям скоростей воздуха и дымовых газов в рекуператоре соответствует коэффициент теплопередачи $k = 90$ Вт/(м²·°С). Его величина принята с учетом последующего заноса внешней поверхности труб отложениями сажи.

Тогда поверхность нагрева рекуператора:

$$F = q'' / (k \cdot \Delta t) = 9166740 / (90 \cdot 124,96) = 796 \text{ м}^2.$$

Условная поверхность нагрева одной трубы равна $0,5 \text{ м}^2$, поэтому труб в рекуператоре должно быть $796/0,5 = 1592$ шт.

Из конструктивных соображений выбираем двухходовые рекуператоры, состоящие из 4 секций по 100 труб в каждой, итого $1592/400 \approx 4$ теплообменника.

3.2 Вторичный риформинг

3.2.1. Расчёт материального баланса вторичного риформинга.

Расчёт материального баланса вторичного риформинга был выполнен с помощью программы «Технолог»

| Наименование компонента | Вход | | Выход | |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|
| | кг/ч | %масс | кг/ч | %масс |
| ch4 | 13396,31 | 4,681103 | 270,708 | 0,089711 |
| h2o | 101681,2 | 35,53067 | 144138,1 | 47,76664 |
| co2 | 51274,18 | 17,91685 | 24052,71 | 7,970949 |
| co | 43214,13 | 15,10041 | 57732,24 | 19,13218 |
| h2 | 15184,22 | 5,305854 | 14148,39 | 4,688707 |
| n2 | 61428,57 | 21,46512 | 61412,53 | 20,35181 |
| Итого | 286178,6 | 100 | 301754,6 | 100 |

3.2.2. Расчет 3-х канального смесителя

Расчет диаметра трубопроводов

Путем варьирования подачи метана на горение и крекинг, с учетом входного тепла всех компонентов и теплот реакций, получились следующие подачи для каждого из компонентов:

Метан – 2940 м³/ч;

Воздух – 38782 м³;

Синтез газ – 362763 м³

Таким образом, соотношение подачи метан:кислород 1:2.5, что позволяет поддерживать температуру и вместе с этим получать водород по

реакции крекинга со степенью превращения метана примерно 65 %. Процесс возможен, благодаря его высокой скорости.

Внедрение предлагаемого режима комбинированной работы вторичного риформинга может быть осуществлено в том же реакторе, в котором при проведении очередного капитального ремонта заменяется 2-х канальный смеситель на 3-х канальный, расчеты которого приведены ниже.

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. Третий канал расположен ниже реактора смешения и туда планируется подача синтез газа с I риформинга.

Расчёт диаметра трубопроводов ввода сырья в шахтный реактор.

Данные для расчета приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7

| Параметр | значение |
|--|----------|
| Расход природного газа, нм ³ /ч | 2940 |
| Расход воздуха, нм ³ /ч | 38782 |
| Расход синтез газа, нм ³ /ч | 362763 |
| Температура подаваемого газа, °С | 800 |
| Рабочее давление, кгс/см ² | 33 |

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

$$\rho = \rho_0 * \frac{T_0 * P}{T * P_0} \quad (3.5)$$

где ρ – реальная плотность газа, кг/м³;

ρ_0 – плотность газа при нормальных условиях, равная $\frac{M}{22,4}$, кг/м³;

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/см², кгс/см²;

P – рабочее давление смесителя, кгс/см². [15]

а) Расчет реальной плотности природного газа

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

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

б) Расчет реальной плотности воздуха

$$\rho = \frac{29 * 273 * 33}{22,4 * (800 + 273) * 1} = 10,9 \text{ кг/м}^3$$

в) Расчет реальной плотности синтез газа

$$\rho = \frac{12,9 * 273 * 33}{22,4 * (800 + 273) * 1} = 4,8 \text{ кг/м}^3$$

2) Перевод объемных расходов, подаваемых газов в реальные расходы.

Формула расчета написана ниже (3.6): [26]

$$V_P = \frac{\rho_0 * V_H}{\rho} \quad (3.6)$$

где V_p – реальный расход газа, м³/ч;

ρ – реальная плотность газа, кг/м³;

ρ_0 – плотность газа при нормальных условиях, равная $\frac{M}{22,4}$, кг/м³;

M – молекулярная масса газа, кг/кмоль;

V_n – объемный расход газа, нм³/ч.

а) Перевод объемного расхода природного газа в реальный расход

По формуле (3.6) будет проведен данный расчет.

$$V_p = \frac{16 * 2940}{22,4 * 6} = 47040 \text{ м}^3/\text{ч}$$

б) Перевод объемного расхода воздуха в реальный расход

$$V_p = \frac{29 * 38782}{22,4 * 10,9} = 4606,3 \text{ м}^3/\text{ч}$$

в) Перевод объемного расхода синтез газа в реальный расход

$$V_p = \frac{12,9 * 362763}{22,4 * 4,8} = 43523,5 \text{ м}^3/\text{ч}$$

г) Привод реальных расходов к стандартным значениям

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 кислорода, - 50000 м³/ч; для воздуха – 5000 м³/ч, для синтез-газа – 45000 м³/ч.

3) Предварительный расчет диаметра трубопроводов

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. Вместе с тем 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):

$$d = \sqrt{\frac{V_p}{0,785 \times w}} \quad (3.7)$$

где d – внутренний диаметр трубопровода, мм;

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

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

а) Расчет диаметра трубопровода подачи метана

Расчет проводится по формуле (3.10):

$$d = \sqrt{\frac{50000 / 3600}{0,785 \times 45}} = 0,105 \text{ м}$$

б) Расчет диаметра трубопровода подачи воздуха

Т.к. внутри трубопровода воздуха располагается трубопровод метана, то для определения диаметра трубопровода подачи кислорода необходимо воспользоваться формулой расчета площади поперечного сечения:

$$F = \frac{V_p}{w} \quad (3.8)$$

где F – площадь поперечного сечения, м^2 ;

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

w – скорость на выходе из трубы конвертора, равная 45 м/с

$$F = \frac{5000 / 3600}{45} = 0,031 \text{ м}^2$$

Для определения диаметра трубопровода подачи воздуха необходимо вычислить площадь поперечного сечения трубопровода подачи метана в конвертор по формуле (4.6):

$$F = \frac{\pi \times d^2}{4} \quad (3.9)$$

где F – площадь поперечного сечения (круга) трубопровода, м^2 ;

d – диаметр трубопровода подачи метана, м ;

π - число «Пи», равное $3,14159$ (в расчетах принимается, равным $3,14$).

Площадь поперечного сечения трубопровода метана равна:

$$F = \frac{3,14 \times 0,105^2}{4} = 0,009 \text{ м}^2$$

Путем сложения найденных площадей поперечных сечений получим площадь поперечного сечения трубопровода воздуха равную:

$$F = 0,031 + 0,009 = 0,040 \text{ м}^2$$

По формуле (3.9) определяется диаметр трубопровода подачи воздуха:

$$d = \sqrt{\frac{4 \times 0,040}{3,14}} = 0,127 \text{ м}$$

в) Расчет диаметра трубопровода подачи синтез-газа

Аналогичным образом (см. п. 3 «б» выше) определяется данный диаметр, однако скорость подачи для синтез-газа больше скорости подачи природного газа в 1,5 раза, т.е. $w = 67,5$ м/с.

Площадь поперечного сечения подачи синтез-газа по формуле (3.8) равна $F = 0,185$ м².

Площадь поперечного сечения трубопровода подачи воздуха по формуле (3.9) равна $F = 0,127$ м².

Площадь поперечного сечения трубопровода подачи синтез-газа равна $F = 0,185 + 0,127 = 0,312$ м².

Диаметр трубопровода подачи синтез-газа, рассчитанный по формуле (3.9), равен $d = 0,356$ м.

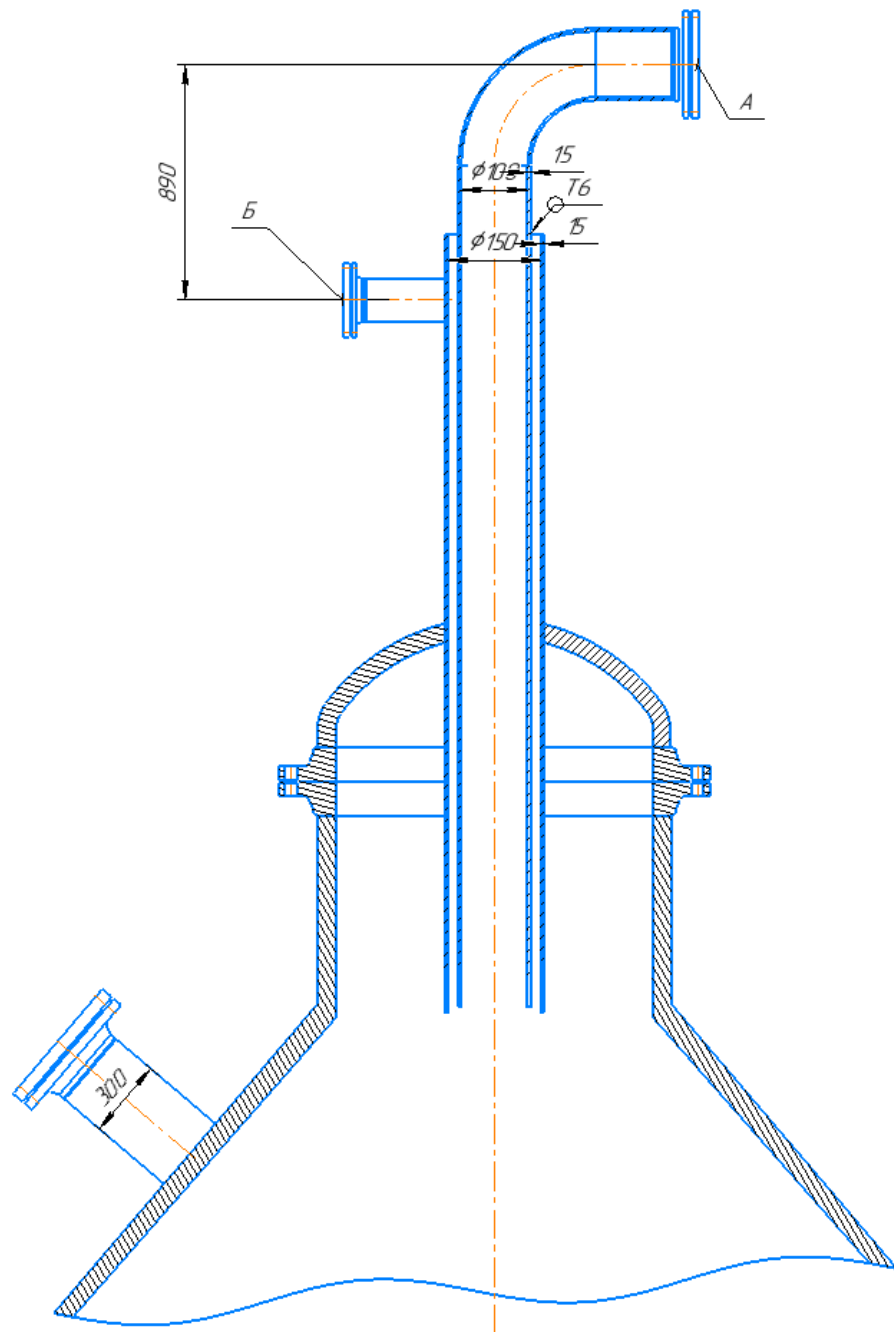


Рисунок 3.2 - Схема трёхканального смесителя.

Таким образом, в результате расчётов нами было установлено, что внедрение горелок с принудительной подачей воздуха позволяет получить больший тепловой эффект сгорания топлива, были рассчитаны материальные балансы первичного и вторичного риформинга, показавшие эффективность внедрения описанных выше модификаций, а также были выбраны теплообменник для воздуха, вентилятор для подачи воздуха, а также были рассчитаны размеры трёхканального смесителя.

Выводы:

1) Подача CO_2 нам необходима для протекания побочной реакции метана с углекислым газом, что позволяет нам уменьшить количество метана в составе газа после первичного риформинга и соответственно увеличить полезный для нас водород.

2) 3х канальный смеситель нужен нам, для подачи дополнительного количества метана во вторичный риформинг, что также поможет нам, получить дополнительное количество водорода. Конструкция смесителя тоже терпит небольшие изменения, связанные с подачей синтез газа после первичного риформинга. Теперь газ будет заходить чуть ниже места горения, чтобы ценный для нас водород не прогорал, а смешивался, после процесса горения и следовал далее на катализатор.

3) Модернизация горелок первичного риформинга, нам помогает набрать большую температуру, способствующую лучшему протеканию реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанные технологические решения позволяют значительно повысить показатели производительности по водороду, а также более рационально и экологично использовать отделение риформинга агрегата АМ-76 производства аммиака.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ

1. United States Geological Survey publication
2. Twygg, Martyn V. Catalyst Handbook (2nd ed.). Oxford University Press. 1989.
3. Production of Ammonia // European Fertilizer Manufacturers Association [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.efma.org/Publications>
4. Comyns A.E. Named Processes in Chemical Technology. – Boca Raton : CRC Press LLC, 1999. – 398 p.
5. Weissermel K. Industrial Organic Chemistry / K. Weissermel, H.-J. Arpe. – New York : VCH Publishers, 1997. – 482 p.
6. Weissermel, K and Arpe, H.-J., Industrial Organic Chemistry, Ed., VCH Publishers, New York, 1997.
7. Hydrogen Plant Products, Imperial Chemical Industries PLC. August 14, 2001 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.syntetix.com
8. Production of Ammonia, European Fertilizer Manufacturers Association, July 2001. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.efma.org/Publications
9. Purification of Hydrocarbon Streams, Sud-Chemie AG, 9/11/02. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.sud-chemie.com
10. Nair, M.P.S., “Control Corrosion Factors in Ammonia and Urea Plants” // Hydrocarbon Processing, 80 (1), January 2001, pp. 85-93.
11. J.M. Foreman, “Pre-Reformer Aids Syngas Units” // Hydrocarbon Processing, (69) 12, December 1990, pp. 34B-34D.
12. Howe-Bakers Engineers, Ltd., Hydrogen & Synthesis Gases, 9/9/02. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.chicagobridge.com/howebaker
13. J.D. Fleshman. “Cost Efficient Revamps in Hydrogen Plants” // Proceedings of NPRA Annual Meeting, New Orleans, USA, March 2001.
14. U.S. Patent 3,827,987.

15. R. Kot. Hydrogen Attack, Detection, Assessment and Evaluation, 10th Asia-Pacific Conference on Non-Destructive Testing, Brisbane, Australia, September, 2001 (www.ndt.net/article/apcndt01/papers/1154/1154.htm).
16. Ceramic Coatings for Process Tubes, Cetek Limited, 6/18/02. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.ceteklimited.com.
17. Knoblauch K. // Chem. Eng. – 1978. - №85(25). – P. 87.
18. Halliburton KBR Signs Contract with Liaotong for Ammonia Plant Revamp. Press Release. [Электронный ресурс]. – Dallas, 2005. – November 26. – Режим доступа: [http:// www.halliburton.com/news/archive/2001](http://www.halliburton.com/news/archive/2001)
19. A.K. Rhodes. New Ammonia Process, Catalyst Proven in Canadian Plant // Oil & Gas Journal. - №96(47). – 1996. – pp. 37-41.
20. Synthesis Gas Technologies [Электронный ресурс]. – Haldor Topsøe A/S, 2001. - A/S, August 13. – Режим доступа: <http://www.haldortopsoe.com>
21. Gross M. Gasification of Residue as a Source of Hydrogen for the Refining Industry in India / Gross M., Wolff J. // 2000 Gasification Technologies Conf. [Электронный ресурс]. - San Francisco, 2000. – Режим доступа: <http://www.gasification.org/98GTC/GTC00150.pdf>
22. P.W. Farnell. “Synetix’s Advanced Gas Heated Reformer” // AIChE Ammonia Safety Symposium, Seattle, WA, September, 1999.
23. J.D. Fleshman, L.J. McEvoy. et. al., “New Hydrogen Plant Design Achieves Low Cost and High Efficiency”, Proceedings of NPRA Annual Meeting, San Antonio, USA, 1999.
24. R.A. Davis, N.M. Patel, Refinery Hydrogen Management - Part 1 & Part 2, Hydrocarbon Engineering, Palladian Publications, Ltd, Farnham, England, August & September, 2001.
25. Ammonia Plant Products, Imperial Chemical Industries PLC, August 22, 2001. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.synetix.com,
26. Morris, P., Clean Fuels Means Hydrogen -Where Will It Come From And What Will It Cost?, European Fuels Week, 10th-14th April, 2000. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.airproducts.com

27. D. Wolff , “Producing Hydrogen On-Site”, Chemical Engineering Progress, 2001, 97 (3), pp. 51-53.

28. Praxair Starts-Up Industry’s First On-Site Hydrogen Generating System, Praxair, Inc., News Releases - 1998, Danbury, CT, March 12, 1998. (www.praxair.com/praxair.nsf).

29. ПОСТОЯННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ № АМ-76 -ЗР.
Тольяттиазот. 2017 г., 130 с.

30. Вентиляторы промышленные радиальные ВИР 800. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://veza.nt-rt.ru/images/manuals/VIR-800.pdf>.