

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

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

(код и наименование направления подготовки / специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация технологии риформинга метана крупнотоннажного агрегата
синтеза метанола

Обучающийся

Н.Д. Жуков

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю. В. Чариков

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

Аннотация

Название дипломной работы: «Оптимизация технологии риформинга метана крупнотоннажного агрегата синтеза метанола».

Выпускная квалификационная работа состоит из пояснительной записки на 62 страницах, введения, литературного обзора, включает 12 рисунков, 10 таблиц, исследовательскую и расчетную части, литературный список из 30 ссылок, включая 5 иностранных источников.

Ключевым вопросом дипломной работы является оптимизация технологии риформинга метана крупнотоннажного агрегата синтеза метанола.

Целью выпускной квалификационной работы является оптимизация технологии риформинга метана крупнотоннажного агрегата синтеза метанола, позволяющая снизить содержание метана в конвертированном газе, повысить производительность агрегата и уменьшить расход топлива на нагрев смеси.

Дипломная работа может быть разделена на следующие логически взаимосвязанные части: анализ существующего метода риформинга метана крупнотоннажного агрегата синтеза метанола; обоснование необходимости оптимизации данного процесса; выбор оборудования для оптимизации риформинга метана крупнотоннажного агрегата синтеза метанола; материальный баланс и расчет оборудования; технологические и конструктивные решения.

Подводя итоги, мы бы хотели подчеркнуть, что данная работа актуальна не только в решении проблемы высокого содержания метана в конвертированном газе и расхода топлива на нагрев смеси на агрегате синтеза метанола, но также подобные технологические и конструктивные решения могут быть применены для оптимизации технологии риформинга метана на других производствах.

Abstract

The title of the graduation work is: "Optimization of methane reforming technology of a large-capacity methanol synthesis unit".

The senior paper consists of an explanatory note on 62 pages, an introduction, a literary review, includes 12 figures, 10 tables, research and calculation parts, a literary list of 30 references, including 5 foreign sources.

The key issue of the thesis is the optimization of the methane reforming technology of a large-capacity methanol synthesis unit.

The aim of the work is optimization of the methane reforming technology of a large-tonnage methanol synthesis unit, which allows reducing the methane content in the converted gas, increasing the unit's performance and reducing fuel consumption for heating the mixture.

The thesis can be divided into the logically connected parts which are analysis of the existing method reforming of methane of a large-tonnage methanol synthesis unit; justification of the need to optimize this process; selection of equipment for optimizing the reforming of methane of a large-tonnage methanol synthesis unit; material balance and calculation of equipment; technological and design solutions.

The successful optimization of methane reforming of a large-capacity methanol synthesis unit. This method helped us to reduce the methane content in the converted gas, increase the productivity of the unit and reduce fuel consumption for heating the mixture.

That this work is relevant in solving the problem of the high methane content in the converted gas and the fuel consumption for heating the mixture at the methanol synthesis unit. Besides similar technological and design solutions can be applied to optimize the technology of reforming methane in other production process.

Содержание

Введение.....	3
1 Литературный обзор	5
1.1 Историческое развитие технологии синтеза метанола	5
1.2 Характеристика процесса получения метанола	7
1.3 Характеристика риформинга метана. Виды и механизмы риформинга	10
1.4 Оборудование для паровой конверсии метана	15
2 Описание технологического процесса.....	22
2.1 Описание действующей технологии парового риформинга метана ПАО «ТольяттиАзот».....	22
2.2 Характеристика сырья и катализаторов риформинга	25
2.3 Основные технологические параметры процесса	27
2.4 Технологические проблемы и возможные пути оптимизации.....	29
3 Расчетная часть.....	35
3.1 Расчет материального баланса.....	35
3.2 Тепловой баланс установки	47
3.3 Расчет реактора	52
Заключение	58
Список используемых источников.....	59

Введение

Метан, или как его еще называют, «природный» или «болотный» газ - бесцветный газ, не обладающий запахом. Широко применяется в быту и в промышленности. Так как он не обладает запахом, в метан добавляют одоранты с привычным для людей «запахом газа», так легче обнаружить утечку этого газа. Метан является для человека самым безвредным газом в гомологическом ряду парафиновых углеводородов. Метан нетоксичен и безопасен из-за малой растворимости в воде и плазме крови и присущей парафинам химической инертности.

В промышленности метан используется повсеместно. Из метана получают дешевое топливо, при неполном сжигании метан образует сажу, используемую для изготовления краски для типографий, метан применяют при производстве аммиака, но самое главное, из метана получают синтез-газ, идущий на производство электрической и тепловой энергии, а также на синтез метанола.

Понятие «синтез-газ» принято применять для обозначения разных смесей монооксида углерода (СО) и водорода (H). Когда-то давно синтез-газ получали путем газификации угля. Сегодня синтез-газ получают преимущественно из углеводородного сырья: природного газа (метана), попутных и нефтезаводских газов, бензина и мазута путем газификации и каталитической конверсии.

В настоящее время в промышленности применяются две разновидности каталитической конверсии метана: конверсия водяным паром (паровая конверсия) и смесью водяного пара с кислородом (парокислородная конверсия). Основным из двух методов является метод получения синтез-газа путем каталитической конверсии метана водяным паром при высоких температурах.

Одним из направлений переработки метана является производство метанола, являющегося одним из важнейших продуктов органического

синтеза. На его основе вырабатывается большое количество химических продуктов, таких как синтетические смолы и пластмассы, формальдегид, пестициды, диметилтерефталат, метилгалогениды, метиламины и других химических соединений, а так же применяется для частичной или полной замены автомобильных топлив – бензина, дизельного топлива и топливного масла. Метанол (метиловый спирт, карбинол, метилгидрад) является простейшим одноатомным спиртом без цвета, с привычным нам запахом этилового спирта. Первоначально промышленное получение метилового спирта осуществляли путем сухой перегонки древесины, но со временем за счет освоения новых технологий, этот процесс перестал быть основным. Сегодня метанол в промышленных масштабах синтезируют исключительно из синтез-газа.

Целью бакалаврской работы является оптимизация технологии риформинга метана крупнотоннажного агрегата синтеза метанола.

Задачами представленной бакалаврской работы являются:

- изучение существующих промышленных способов получения метанола с помощью парового риформинга природного газа. Рассмотрение основных параметров процесса и применяемого технологического оборудования;

- описание технологической схемы каталитического парового риформинга метана установки синтеза метанола ПАО «ТольяттиАзот». Рассмотрение характеристик сырья и продуктов процесса, а также используемых катализаторов;

- выбор способа оптимизации существующей технологической схемы процесса;

- проведение технологических расчетов.

1 Литературный обзор

1.1 Историческое развитие технологии синтеза метанола

Долгое время, вплоть до 30-х гг. XX в., единственным промышленным способом получения метанола являлась сухая перегонка древесины. Благодаря этому за метанолом закрепилось название «древесный спирт», хотя получают из древесины не более 0,1 % от общего объема производства метанола [11].

В 1921 г. был запатентован новый способ синтеза метанола без применения сухой перегонки древесины, а уже в 1923 г. был осуществлен первый в истории синтез метанола из CO и H₂ с использованием смеси оксида цинка и хромового ангидрида в качестве катализатора. В этом же году в Германии было положено начало первого промышленного производства синтетического метанола, осуществленное фирмой «Badische Anilin & Soda Fabrik» (BASF). Спустя 4 года, в 1927 г. в США, и спустя 11 лет, в 1934 г. в России, так же начали синтезировать метанол в промышленных масштабах. В России метанол синтезировали на Новомосковском химическом комбинате из водяного газа, получаемого газификацией кокса. Синтез осуществлялся под давлением в 25 - 35 МПа на оксидном цинк-хромовом катализаторе при постоянной температуре 320 - 380 °С.

В начале 60-х годов прошлого столетия в Англии был применен еще один способ промышленного синтеза метанола. Синтез проходил под давлением в 5 - 10 МПа на оксидном медьсодержащем катализаторе при температуре 220 - 310 °С. Но такой способ имел несколько недостатков из-за низкотемпературного катализатора, который использовался в процессе синтеза. В газовой смеси обязательно должен присутствовать диоксида углерода в количестве 4 - 5 % от общего объема для поддержания высокой активности катализатора, а также смесь не должна содержать соединений серы, которые отравляют катализатор. При превышении заданного температурного режима происходит рекристаллизация катализатора и его

активность падает [21].

В дальнейшем, в особенности в послевоенный период, промышленные мощности производства метанола в развитых странах неуклонно возрастали, как и мощности отдельных агрегатов; к настоящему времени они приближаются к 84 млн. т в год. Ожидаемые объемы производства метанола достигают 110-120 млн. тонн в год к 2025 году.

В 2019 году на Россию приходилось 5,4 % рынка производства метанола. По прогнозу британской аудиторско-консалтинговой компании Ernst & Young, к 2025 году эта доля вырастет до 8,6 %. Это очень хорошие показатели для России, ведь метанол, являясь продуктом переработки газа, намного ценнее с экономической точки зрения, чем природный газ. Сотрудничество с российскими производителями метанола является очень выгодным, поскольку стоимость сырья для производства метанола в России значительно ниже, чем у конкурентов (для сравнения - США – 113 \$, Иран – 97 \$, Тринидад-и-Тобаго - 93\$, Россия – 65 \$) [30]. Низкая стоимость сырья позволяет российским компаниям создавать и осуществлять самые эффективные и коммерчески привлекательные проекты для инвесторов. Для таких проектов должны выполняться всего два условия: во-первых, наличие газа, а во-вторых, должна быть разработана транспортная логистика для отгрузки готовой продукции (в идеале – морская) [19].

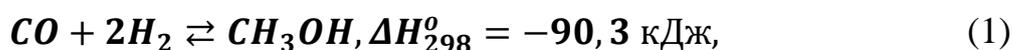
Высокий спрос на метанол обусловлен прежде всего универсальностью его применения. На его основе вырабатывается большое количество химических продуктов, таких как синтетические смолы и пластмассы, формальдегид, пестициды, диметилтерефталат, метилгалогениды, метиламины и других химических соединений, а так же применяется для частичной или полной замены автомобильных топлив – бензина, дизельного топлива и топливного масла. Помимо этого, метанол можно использовать в качестве промежуточного продукта микробиологического синтеза белка, производства олефинов и высокооктанового бензина [14].

Кроме универсальности применения, метанолу присущи простота

производства и большое разнообразие источников сырья (синтез-газ можно получить с помощью переработки угля, тяжелых нефтяных остатков, природного газа и многих других углеводородов) [16]. Еще одним преимуществом метанола можно назвать то, что при его синтезе из сырьевых смесей разного происхождения получается единый по составу высокочистый промежуточный продукт. Благодаря этому, можно сделать вывод о том, что реакция синтеза метанола может быть использована как основа для развития различных областей химической промышленности органического синтеза с использованием альтернативных источников сырья. С учетом вышеперечисленных преимуществ синтеза метанола абсолютно естественно, что к этому процессу проявляется все больший интерес в научных кругах [24].

1.2 Характеристика процесса получения метанола

Долгое время в качестве основного катализатора синтеза метанола выступал оксидный цинк-хромовый катализатор. Использование этого катализатора позволяло проводить процесс синтеза с высокой производительностью при относительно высоких температурах (320 - 400 °С). Однако из-за неблагоприятного положения равновесия брутто-реакций синтеза метанола как из CO и H₂ по формуле 1:



так и из CO₂ и H₂ по формуле 2:



синтезировать метанол приходится при высоком давлении (около 30 МПа) [15].

К тому же, из-за температуры проведения реакции синтеза образуется

множество побочных продуктов (эфирь, кетонь, альдегидь, высше спирть и др.), что в свою очередь понижает качество метанола на выходе.

Неблагоприятная термодинамика и высокая экзотермичность реакции синтеза метанола обусловили целесообразность осуществления промышленного процесса в циркуляционной по газу системе. Образующиеся метанол и воду отделяют чаще всего путем охлаждения газовой смеси. Охлажденный газ после отделения метанола возвращают в цикл, в том числе и непосредственно в реактор при помощи перепускных каналов, снижая таким образом температуру в слое катализатора [28].

В 60 - 70-х годах цинк-хромовые катализаторы стали заменять на катализаторы нового поколения, основной материал которых состоял из композиции с оксидом меди в качестве базового компонента. Медьсодержащие катализаторы имели существенно более высокую активность, что позволило уменьшить температуру промышленного процесса в среднем до уровня 260 °С. Это способствовало возможности снижения давления до 5 - 10 Мпа.

В научных кругах долго не могли прийти к единому мнению, в результате гидрирования какого из оксидов углерода образуется метанол. К 1975 г. общепризнанным было мнение, что взаимодействие оксидов углерода с водородом представляет собой совокупность последовательных реакции: восстановление диоксида углерода до оксида по формуле 3:



и оксида углерода в метанол по формуле 4:



Такая схема превращений впервые была предложена Бумером и Морисом в январе 1932 г., а в последующем в 1933 г. Долговым и Карпинским

[26, 9]. Достаточно очевидная с позиции химии схема базировалась на экспериментальных наблюдениях о том, что при синтезе метанола из CO_2 и H_2 в реакционной смеси появляется CO . Но, помимо этого, в условиях синтеза метанола должна протекать конверсия CO с водой по формуле 5:



Поэтому существует схема, включающая синтез метанола из CO_2 и H_2 , альтернативная схемам (3, 4), и показанная в формуле 6:



Эта схема так же приводит к нарастанию концентрации CO в результате восстановления CO_2 и к последующему снижению из-за перехода обоих оксидов углерода в метанол.

Применимость схем (3, 4) и (6) к описанию реакции синтеза метанола стала предметом споров, не прекращающихся долгое время.

На рисунке 1 показана блок-схема процесса получения метанола.

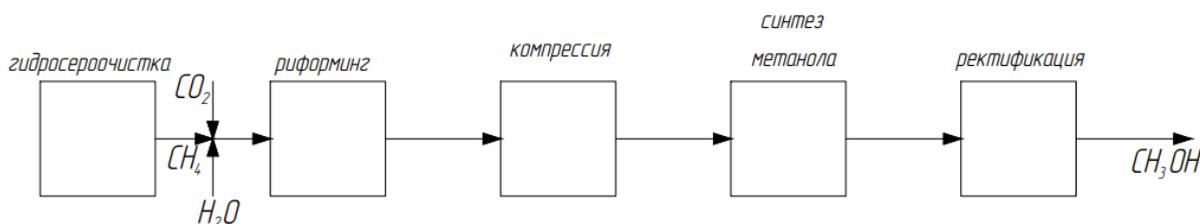


Рисунок 1 – Блок-схема процесса получения метанола

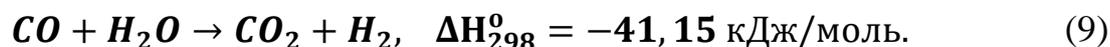
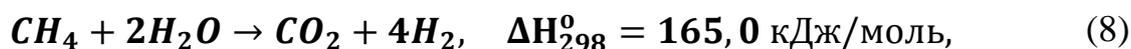
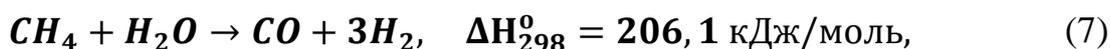
1.3 Характеристика риформинга метана. Виды и механизмы риформинга

Риформинг метана – это процесс получения синтез-газа (водорода смешанного с оксидом углерода) из метана, присутствующего в углеводородах, преимущественно в природном газе, путем его конверсии под высокими давлением и температурой в присутствии катализатора и окислителя.

Существует несколько основных видов риформинга метана – конверсия водяным паром (паровая конверсия, $H_2/CO = 3$), конверсия кислородом (кислородная конверсия, $H_2/CO = 2$) и конверсия диоксидом углерода (углекислотная или сухая конверсия, $H_2/CO = 1$). Так же эти виды конверсии можно комбинировать для достижения необходимых результатов риформинга, существуют комбинации паровой и кислородной конверсий (парокислородная), углекислотной и паровой конверсий (пароуглекислотная) и углекислотной конверсии с кислородной (углекислотная в присутствии кислорода) [23].

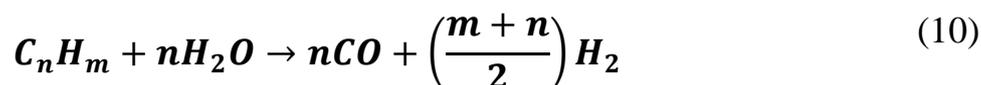
Паровая конверсия метана – это процесс получения синтез-газа из метана природного газа путем его нагрева водяным паром в присутствии катализатора. В промышленности конверсия водяным паром является самым популярным процессом для получения водорода.

Паровой риформинг метана состоит из двух обратимых сильно эндотермических реакций 7 и 8, и одной обратимой умеренно экзотермической реакции водогазового сдвига 9:



Реакция 8 является сочетанием реакций (7) и (9), поэтому углекислый газ образуется не только в реакции водогазового сдвига (9), но и в реакции конверсии с водяным паром (8) [27].

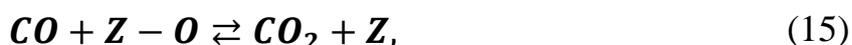
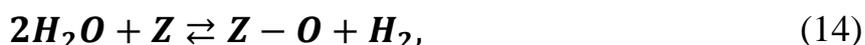
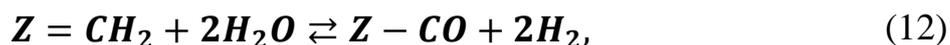
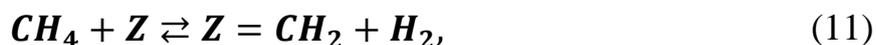
Можно записать основную реакцию риформинга углеводородов по формуле 10:



Проведение реакций конверсии с водяным паром сопровождается поглощением большого количества тепла и увеличением объема смеси, поэтому нужно сохранять высокую температуру проведения процесса и относительно низкое давление. Некаталитическая конверсия протекает при температуре 1000 - 1600 °С, каталитическая при 850 - 920 °С и давлении 1 - 4 МПа.

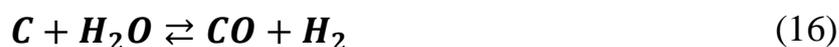
«Ввиду высокой эндотермичности конверсию природного газа осуществляют в трубчатых печах, в которых трубы, заполненные гетерогенным катализатором, обогреваются топочным газом. В качестве катализатора в нашей стране используется никелевый катализатор на оксидном носителе» [21].

Уравнениям реакций (7) и (9) соответствует следующая схема механизма реакции, показанная в формулах 11 - 15:



где Z – активный центр катализатора.

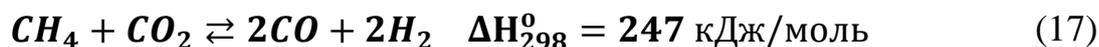
Так же в процессе риформинга на поверхности никелевого катализатора образуется свободный углерод, уменьшающий активность катализатора. Водяной пар может восстановить активность катализатора по реакции из формулы 16:



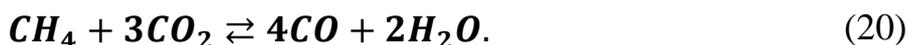
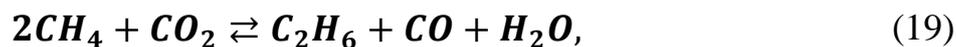
Таким образом катализатор поддерживается водяным паром в активной форме [2].

Конверсия метана с помощью углекислого газа так же набирает популярность. Впервые углекислотная конверсия метана была описана Фишером и Тропшем в 30-х годах прошлого столетия.

Реакция углекислотной конверсии более эндотермична в сравнении с паровой конверсией. Конверсия достигается при 1600 °С и атмосферном давлении, либо при 1000 °С и давлении 2 МПа. Основная реакция углекислотного окисления записывается как в формуле 17:



Кроме основной реакции между метаном и углекислым газом протекает ряд побочных реакций по формулам 18 - 20:

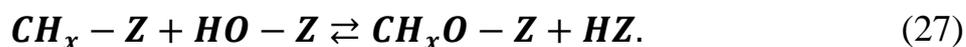
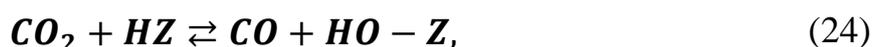
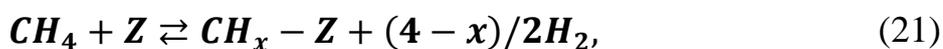


Из-за протекания реакции (18) катализатор быстро зауглероживается и катализатор теряет свою активность. Кобальт, железо и никель обладают высокой активностью в реакции углекислотной конверсии, но и склонны к образованию свободного углерода. Катализаторы из металлов платиновой

группы даже более активны и зауглероживаются гораздо медленнее, но обладают высокой стоимостью.

Рядом специалистов предлагается использование оксидных катализаторов (CeO_2 , MgO , MnO_2 и т.п.). На оксидных катализаторах метан диссоциирует намного труднее, чем на металлических, но диоксид углерода активируется легче из-за возможного образования карбонатов, участвующих в последующем образовании оксидов углерода.

Углекислотный риформинг проходит по следующей схеме механизма реакций, описанной в формулах 21 - 29:



где Z - активный центр катализатора [22].

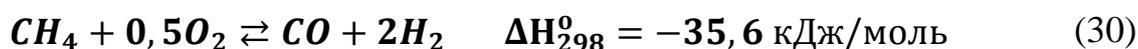
Кислородный риформинг без катализатора проходит в трубчатых реакторах при температуре 1200 - 1400 °С и давлении 2 - 4 Мпа. На никелевом катализаторе кислородная конверсия природного газа может проходить с температурой от 650 до 985 °С. Процесс можно осуществлять непрерывно или периодически с применением регенеративных масс.

Обычно процесс конверсии проводят в шахтном реакторе, прогоняя смесь через два слоя катализатора – никелевый катализатор загружают в зоне горения, железный в зоне конверсии. Часть производимого газа, предварительно отделенного от водяного пара и двуокиси углерода, идет в

рециркуляцию ради обогащения конечного газа водородом и окисью углерода. Эта часть газа подается в зону конверсии. При помощи рециркуляции содержание водяного пара и двуокиси углерода в конечном газе значительно уменьшается, а также на катализаторе не образуется сажи.

При кислородной конверсии метана никелевый катализатор можно заменить железным, но при этом возникнет необходимость повысить температуру данного процесса на 100 °С [17].

Реакция окисления метана кислородом проходит по формуле 30:



При окислении на никелевом катализаторе процесс протекает в две стадии. Сначала метан окисляется кислородом до CO_2 и H_2O по формуле 31:



затем во второй стадии углекислый газ и вода вступают в реакции (7) и (17) с образованием CO и H_2 . Так же протекает реакция (9) [22].

«Механизм кислородного окисления метана в синтез-газ включает более 100 прямых и обратных реакций с участием активных частиц. Процесс экзотермический, направление реакций определяется не только концентрациями реагентов, температурой и давлением, но и гидродинамическим режимом. В настоящее время не представляется возможным дать строгое описание процесса окисления метана в оксид углерода и водород. В рамках первого приближения, как правило, рассматриваются в основном реакции, определяющие химические превращения» [21].

1.4 Оборудование для паровой конверсии метана

Самым распространенным видом риформинга метана является риформинг водяным паром. Он является хорошо изученным и давно применяемым каталитическим процессом для получения синтез-газа. С развитием химической промышленности потребность в синтез-газе неуклонно растет, поэтому процесс парового риформинга постоянно укрепляет свои позиции в списке наиболее значимых промышленных процессов.

Процесс паровой конверсии метана обычно проводят на никелевом катализаторе в трубчатой печи. Пример трубчатой печи показан на рисунке 2, а схема ее работы показана на рисунке 3.

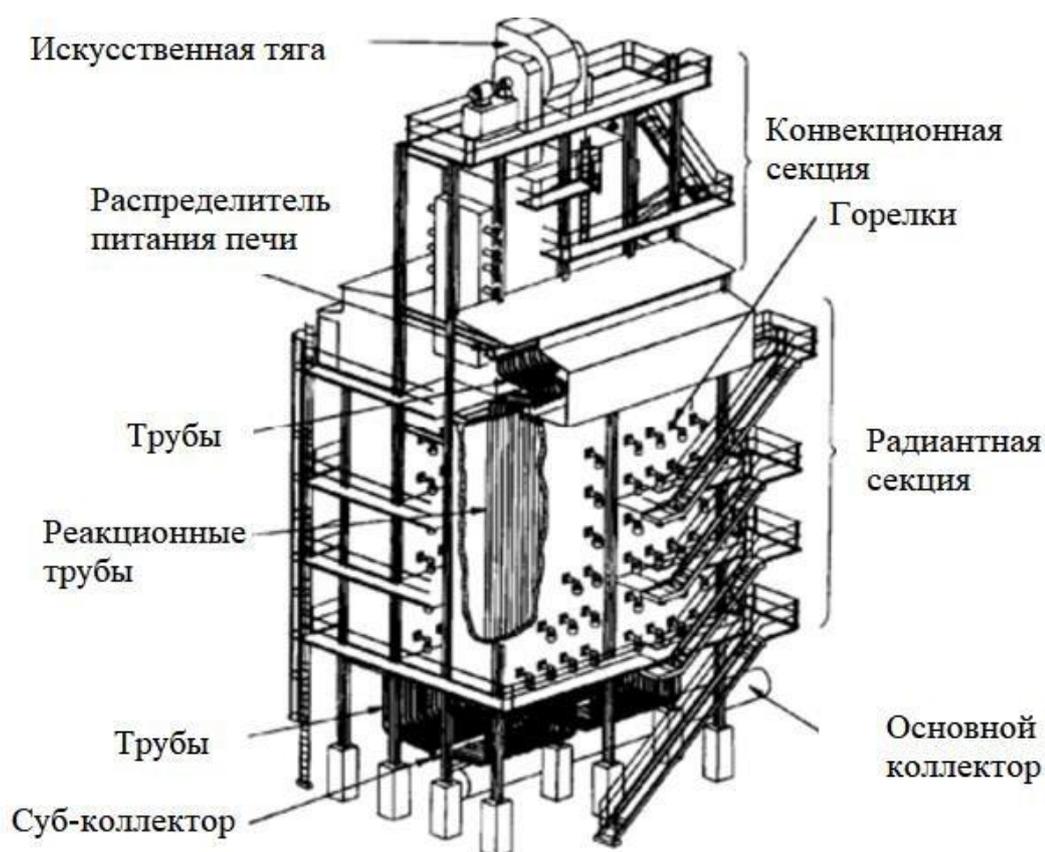
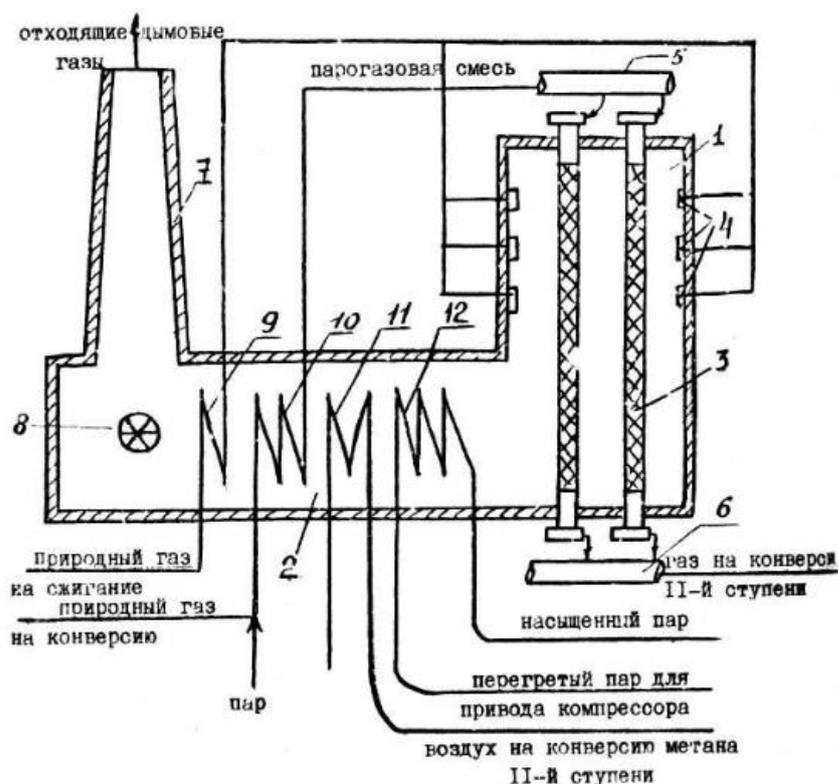


Рисунок 2 – Общий вид печи риформинга [29]

Сам процесс риформинга проходит внутри реакционных труб на загруженном в них катализаторе при давлении 1 - 4 МПа и температуре 850 -

920 °С. Процесс по своей природе является эндотермическим, поэтому для его поддержания требуется большое количество теплоты. За подведения тепла отвечают горелки трубчатой печи. При сжигании газа в горелках образуются дымовые газы, которые используются для подогрева парогазовой смеси, поступающей в реакционные трубы, до температуры не более 520 °С и подогрева паровоздушной смеси, поступающей в конвертор метана 2-ой ступени до 460 - 500 °С.



1 - топливная камера печи (реакционная зона), 2 - конвекционная камера печи, 3 - реакционные трубы с катализатором, 4 - горелки, 5 - газоподводящий коллектор, 6 - газоотводящий коллектор, 7 - выхлопная труба, 8 - дымосос, 9 - подогреватель природного газа, 10 - подогреватель парогазовой смеси, 11 - подогреватель воздуха, 12 - перегреватель парового котла утилизатора.

Рисунок 3 – Схема работы трубчатой печи

У трубчатых печей могут быть самые разные конструкции труб и горелок, например печи с боковым обогревом (горелки расположены сбоку), печи с верхним обогревом (горелки расположены сверху) и этажные печи (горелки расположены по бокам ступенькой).

Расположение горелок в печи определяют в зависимости от требуемых выходных продуктов. Горелки, установленные в правильном месте, обеспечивают оптимальный подвод тепла.

Выходные коллекторы в печи риформинга можно разделить по назначению в печи:

- суб-коллекторы,
- сборные (основные) коллекторы,
- трансферные (транспортные) коллекторы.

Суб-коллекторы расположены под низом печи и используются для сбора синтез-газа из реакционных труб. В сборные коллекторы поступает синтез-газ из суб-коллекторов, а затем передается в трансферный коллектор. Трансферные коллекторы передают синтез-газа в конвертер, реактор и другое оборудование, находящееся в отдалении от печи, и имеют сложную форму и протяженность 26 - 30 м. Общий вид выходных коллекторов расположен на рисунке 4.

Так же выходные коллекторы можно разделить по конструкции футеровки:

- коллекторы без футеровки,
- коллекторы, футерованные с внутренней металлической оболочкой,
- коллекторы, футерованные без внутренней металлической оболочки.

Коллекторы без футеровки выполняются из того же материала, что и реакционные трубы, и используются только в качестве суб-коллекторов, поскольку суб-коллекторы ограждены снаружи футерованным тоннелем.

Коллекторы с футеровкой значительно дешевле коллекторов без футеровки и используются для направления потока синтез-газа. Для предотвращения прохождения синтез-газа через трещины в футеровке, предотвращения уноса футеровки внутри коллектора применяется металлическая труба. Пространство между наружной и внутренней трубой заполняют огнеупорным теплоизоляционным бетоном. Благодаря этому температура поверхности коллектора не превышает 210 °С.

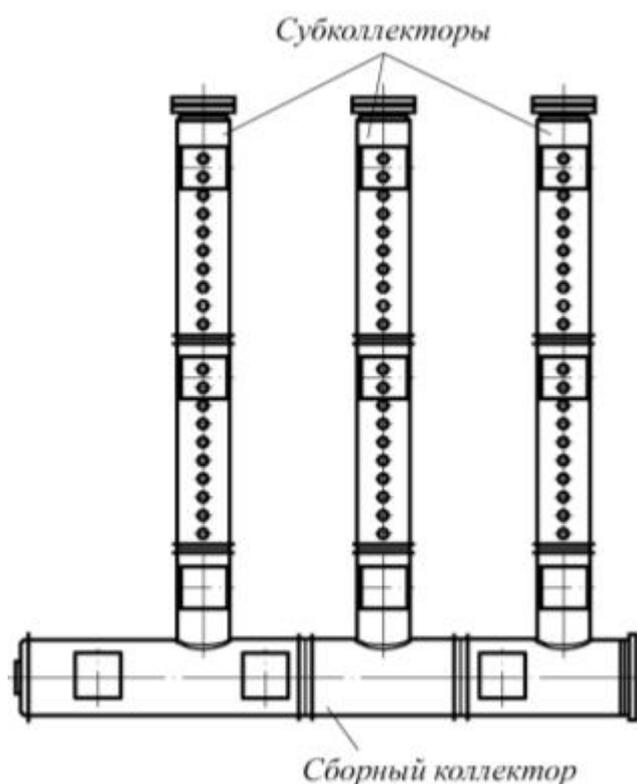


Рисунок 4 – Общий вид выходных коллекторов

Коллекторы без внутренней металлической облицовки применяются с недавнего времени и из-за отсутствия внутренней обечайки их делают с двойным слоем футеровки. Это дешевле, чем делать внутреннюю обечайку, но из-за двойной футеровки диаметр коллектора увеличивается [10].

Трубчатая печь состоит из вертикально расположенных реакционных труб, загруженных никелевым катализатором. Они изготавливаются из жаропрочного высокоуглеродистого никелевого сплава методом центробежного литья. Для изготовления реакционных труб применяются сплавы с содержанием 20 - 45 % никеля, 20 - 35 % хрома, 0,1 - 0,45 % углерода и микролегирующих компонентов (кремний, титан, цирконий и др.). Внешний вид реакционных труб мало отличается от вида обычных труб. Внешний вид реакционных труб изображен на рисунке 5.



Рисунок 5 – Внешний вид реакционных труб

Материалы производства труб, доступные на данный момент, позволяют создавать реакционные трубы, стенки которых выдерживают температуры до 1050 °С. Трубы агрегата риформинга обычно производят с учетом их среднего срока службы (до разрушения при ползучести в течении 100000 часов). При таких значениях структура материала меняется, происходят микроразрушения, это и определяет долговечность реакционных труб.

В схеме риформинга кроме трубчатой печи существуют так же реакторы. Их предназначение - проведение максимально полной конверсии метана, оставшегося в газе после выхода из трубчатой печи, а также для ввода в состав получаемого технологического газа необходимого количества азота. Он представляет собой вертикально расположенную металлическую обечайку из малоуглеродистой котельной стали. Верхняя часть аппарата служит основанием приваренного к нему корпуса смесительной камеры. Нижняя - заканчивается сферическим или коническим днищем. Внутри реактор футерован жароупорным бетоном. На рисунке 6 изображена схема работы реактора, а на рисунке 7 общий вид шахтного реактора.

Конвертированный газ после выхода из трубчатой печи по коллектору поступает в смесители шахтных реакторов для смешения с воздухом при температуре 800 - 830 °С. Газ входит в реактор радиально. Средняя температура парогазовой смеси над катализатором после реакции с кислородом воздуха 1200 - 1300 °С. Катализатор загружается в шахту реактора через специальный люк. Температура после выхода из слоя катализатора при заданном количестве остаточного метана и расходе воздуха, определяемом стехиометрическим показателем конверсии, зависит от теплового баланса реактора. Следовательно, температура исходных потоков должна быть выше, чем указано в регламенте, а содержание метана на входе в реактор не должно превышать 8 - 10 % об. (в сухом газе). В противном случае температура газа на выходе будет снижаться, а концентрация остаточного метана возрастать.

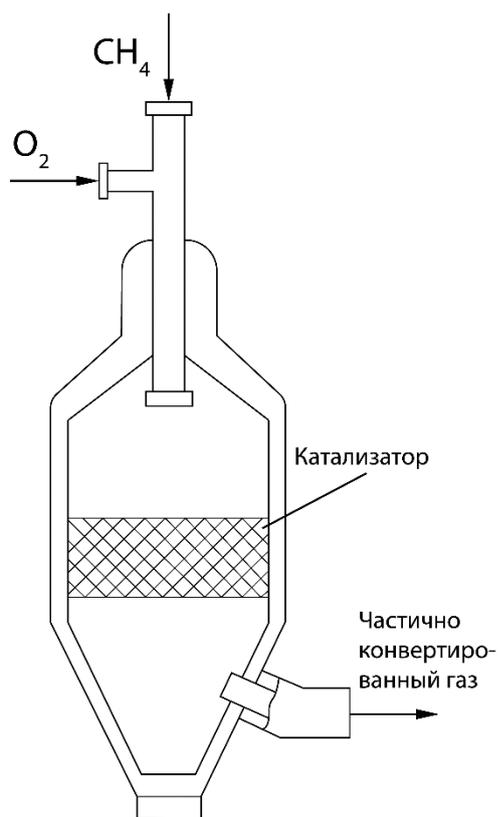
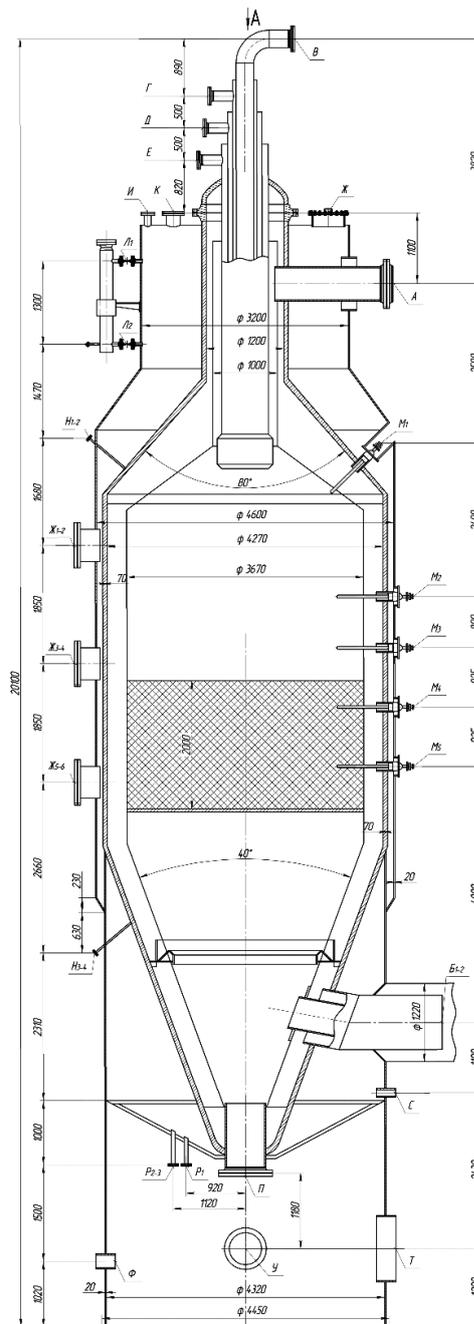


Рисунок 6 – Схема работы реактора



А – вход парогазовой смеси, Б₁₋₂ – выход парогазовой смеси, В – вход природного газа, Г – вход O₂, Д – вход H₂O, Е – вход CO₂, Ж₁₋₇, П – люки, И, К – воздушники, Л₁₋₂ – указатель уровня, М₁₋₅ – для термопары, Н₁₋₄ – для наружной термопары, Р₁₋₃ – для опускания воды, С₁₋₂, Ф – отверстия, Т, У – смотровые отверстия

Рисунок 7 – Шахтный реактор

Вывод: риформинг – значимый стадия в процессе синтеза метанола, на его осуществление тратится основная часть энергии, а значит оптимизация этой стадии поможет сэкономить энергетические ресурсы.

2 Описание технологического процесса

2.1 Описание действующей технологии парового риформинга метана ПАО «ТольяттиАзот»

Перед началом подачи в печь риформинга газовая смесь, полностью очищенная от серы или с процентным содержанием серы не более 0,006 %, должна быть перемешана с водяным паром. Необходимая температура метана, поступающего на смешение с паром, варьируется от 350 до 390 °С, а давление газовой смеси не превышает 3,9 МПа. В то же время температура водяного пара перед смешением составляет 360 - 380 °С при давлении от 3,4 до 3,9 МПа. Для успешного протекания процесса смешения водяного пара с метаном соотношение пар : газ должно поддерживаться на уровне (3,5 - 4,3) : 1.

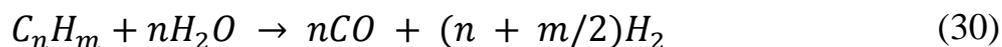
Технологическая схема процесса представлена на рисунке 1.

После смешения парогазовая смесь с температурой около 370 °С нагревается в двух параллельно работающих змеевиках подогревателя до температуры начала реакции (520 °С). Перегреватели Д-102А и Д-102В располагаются в конвекционной части трубчатой печи риформинга Д-101. Для нагрева парогазовой смеси используют тепло дымовых газов, которые образуются во время сжигания топливного газа, используемого в горелках.

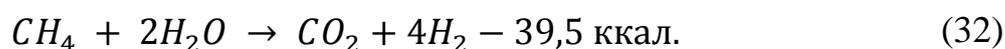
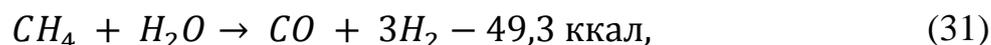
Сам процесс паровой каталитической конверсии метана протекает в реакционных трубах, заполненных катализатором. Трубы вертикально расположены в радиантной части печи 114. На ПАО «ТольяттиАзот» в качестве катализатора применяются никелевые катализаторы фирмы «Johnson Matthey» KATALCO 57-4Q и KATALCO 25-4Q.

Процесс конверсии газа осуществляется при температуре 880 - 920 °С с давлением не больше 3,2 МПа. Объемная скорость подаваемого газа 1790 ч⁻¹.

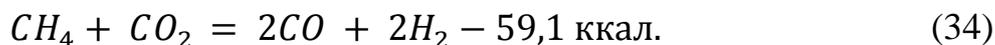
При заданных условиях проходит полная конверсия гомологов метана согласно уравнению 30:



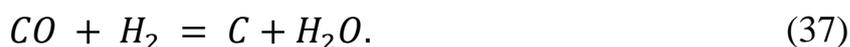
Основной реакцией процесса является реакция взаимодействия метана с водяным паром по формулам 31 и 32:



При этом образующиеся продукты также вступают в реакции по формулам 33 и 34:



При снижении соотношения пар : газ ниже значения 2,5:1 из-за сопутствующего крекинга метана в системе протекают реакции образования свободного углерода по формулам 35 - 37:

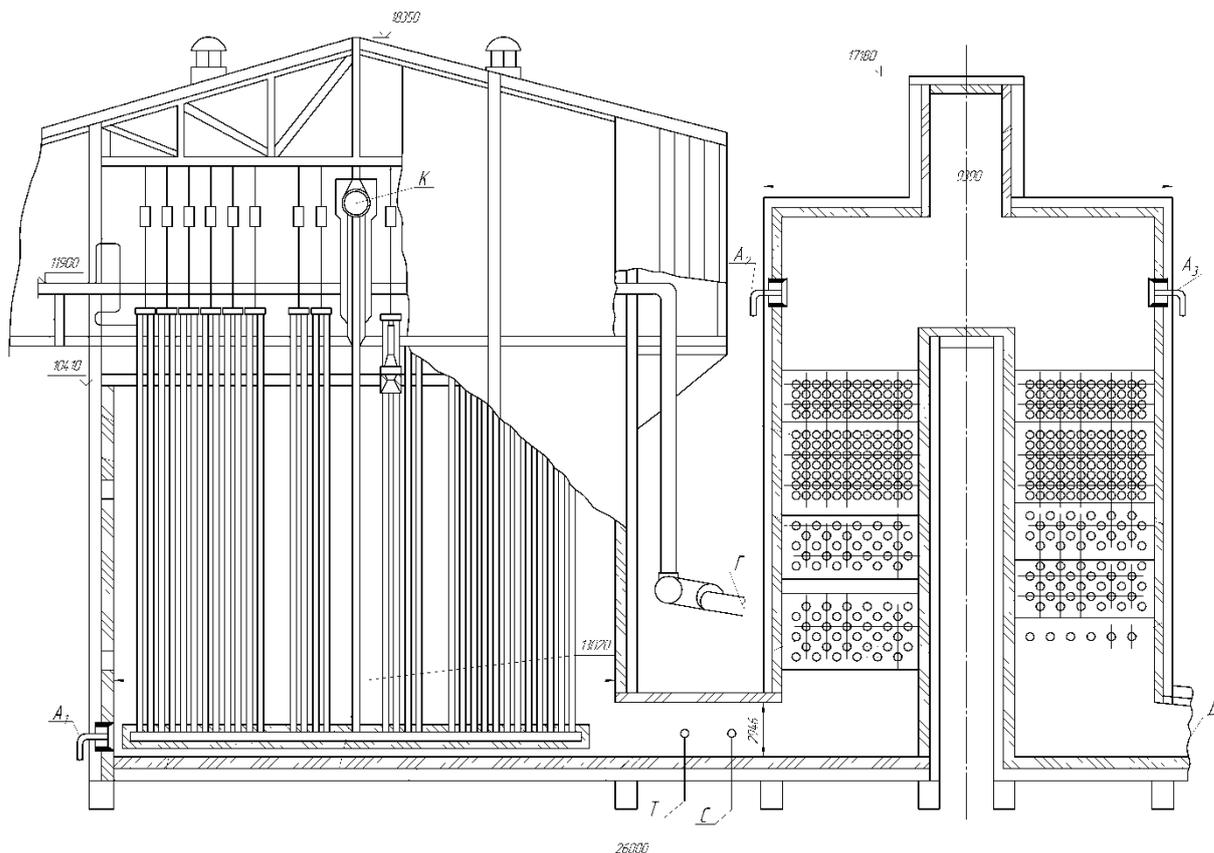


Образующиеся углероды оседают на верхнем слое катализатора, забивая его поры. Это в свою очередь негативно сказывается на активности катализатора в ходе процесса конверсии метана. Так же от катализатора отделяются мелкие частицы, что приводит к более скорому износу, и повышаются потери напора газа внутри реакционных труб.

Состав конвертированного газа после печи в % об. (без учета влаги):

- N_2 - 1,5 - 1,8,
- CO_2 - 8,0 - 10,0,
- CO - 9,0 - 11,0,
- H_2 - 67,0 - 71,0,
- CH_4 - 9,0 - 12,5.

Температурный режим, необходимый для нормального протекания процесса риформинга, поддерживается благодаря подводу тепла при помощи дымовых газов от сжигания топлива в потолочных горелках, расположенных между реакционными трубами [12]. Схема печи представлена на рисунке 8.



A_{1-3} – Вход газа на сжигание, Γ – Вход парогазовой смеси, D – выход дымовых газов, L – выход конвертированного газа, K – выход конвертированного газа, U_{1-2} - смотровое окно, C – аммиак газообразный, T - пар

Рисунок 8 – Схема печи риформинга

2.2 Характеристика сырья и катализаторов риформинга

Синтез-газ (смесь водорода с СО) получают различными способами: риформингом метана, угля, мазута и других углеводородов. Но далеко не все источники являются эффективными в использовании. Выход водорода будет больше из сырья, в котором его содержание выше. Таким образом наиболее эффективным с точки зрения добычи синтез-газа сырьем является метан, в молекулах которого содержится до 25 % массового объема водорода. Самым распространенным источником метана является природный газ с концентрацией метана 94 - 99 % объемной массы [7].

На ПАО «ТольяттиАзот» природный газ, поступающий на установку, имеет следующий состав:

- CH_4 (метан) - 83,24 - 98,76 % мол.,
- C_2H_6 (этан) - 0,15 - 5,0 % мол.,
- C_3H_8 (пропан) - 0,06 - 1,50 % мол.,
- C_4H_{10} (бутан) - 0,00 - 0,70 % мол.,
- C_5H_{12} (пентан) - 0,00 - 0,50 % мол.,
- CO_2 (двуокись углерода) - 0,00 - 3,5 % мол.,
- N_2 (азот) - 0,00 - 5,0 % мол.,
- H_2 (водород) - 0,00 - 0,56 % мол.

При этом общее содержание соединений серы в пересчете на серу не должно превышать 80 мг/м³. [12]

Состав конвертированного газа после первичного риформинга в % об. (без учета влаги):

- N_2 - 1,5 - 1,8,
- CO_2 - 8,0 - 10,0,
- CO - 9,0 - 11,0,
- H_2 - 67,0 - 71,0,
- CH_4 - 9,0 - 12,5.

В качестве катализатора на установках первичного риформинга природного газа ПАО «ТольяттиАзот» используются катализаторы Katalco KATALCO 57-4Q и KATALCO 25-4Q, с содержанием оксида никеля 16 - 18% мас. Никель в этих катализаторах покрывает алюминат кальция ($m\text{CaO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$). Данные катализаторы произведены компанией Johnson Matthey [13].

Внешний вид гранул катализатора представлен на рисунке 9.



Рисунок 9 – Внешний вид катализатора KATALCO

Катализатор для процесса риформинга является слабощелочным катализатором, состоящим из оксида никеля, покрывающего основу из алюмината кальция. Существует большое количество размеров данных катализаторов, что позволяет выбрать для каждой отдельной установки свой размер катализатора, обеспечивающий наиболее равномерную загрузку. От выбора оптимального катализатора зависит эффективность процесса парового риформинга.

Методы и виды загрузки катализатора зависит от получаемого на установке продукта и типа риформера, но есть некоторые общие черты, позволяющие сразу определить, какая загрузка катализатора будет наиболее

подходящей. Катализатор KATALCO 25-4Q рекомендуется использовать на входе трубы риформинга в процентном соотношении 45 - 50% от всей величины загрузки, так как на входе условия более сложные (низкое отношение пара к углероду, высокое содержание углеводородов), а KATALCO 25-4Q имеет большую насыпную плотность в сравнении с KATALCO 57-4Q [25].

Характеристики катализаторов сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Характеристики катализаторов KATALCO 57-4Q и KATALCO 25-4Q

Показатель	Единицы измерения	KATALCO 25-4Q	KATALCO 57-4Q
Внешний вид	-	Цилиндры с 4 отверстиями с 4 канавками	
Длина	мм	17,0	17,0
Диаметр	мм	13,0	13,0
Диаметр отверстий	мм	3,3	3,3
Насыпная плотность	кг/м ³	870	850
Содержание никеля	% масс.	16-18	16-18

Форма используемых катализаторов обеспечивает большую площадь реакционной поверхности, необходимую часть свободного места для резких перепадов давления и равномерное распределение температур в реакторе.

2.3 Основные технологические параметры процесса

На предприятии используются оптимальные параметры для протекания процесса, которые корректируются в зависимости от требований к выходу продукта, используемого в данный момент катализатора и изношенности оборудования.

Основные технологические параметры представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные технологические параметры процесса

№ п/п	Наименование стадии и потоков реагентов	Наименования технологических показателей			
		Скорость подачи реагентов	Температура, °С	Давление, МПа(кгс/см ²)	Прочие показатели
Конверсия метана					
1	Пар в трубчатую печь на технологический процесс	не более 155 т/ч			соотношение пар : газ – (3,6 - 4,0) : 1 (м ³ /м ³) или (3,1 - 3,4) : 1 (м ³ /м ³) (с учетом добавки азотоводородной смеси).
2	Парогазовая смесь на входе в реакционные трубы печи (после БТА)		не более 520	не более 3,63 (37,0)	
3	Конвертированная парогазовая смесь на выходе из трубчатой печи - После реакционных труб - После подъемных труб		780 - 820 не более 860		объемная доля метана в трубах 9 - 12,5 %
4	Природный газ на сжигание в горелки подогревателя сероочистки, трубчатой печи, БТА, вспомогательной печи (Q _p = 8100 ккал/ч)	не более 30000 м ³ /ч			

Основные температуры: температура газа на входе в печь – 510 °С; температура процесса - 890 °С.

2.4 Технологические проблемы и возможные пути оптимизации

Один из важнейших агрегатов на производстве метанола - трубчатая реакционная печь. В ней осуществляется процесс паровой конверсии метана (риформинг) [23].

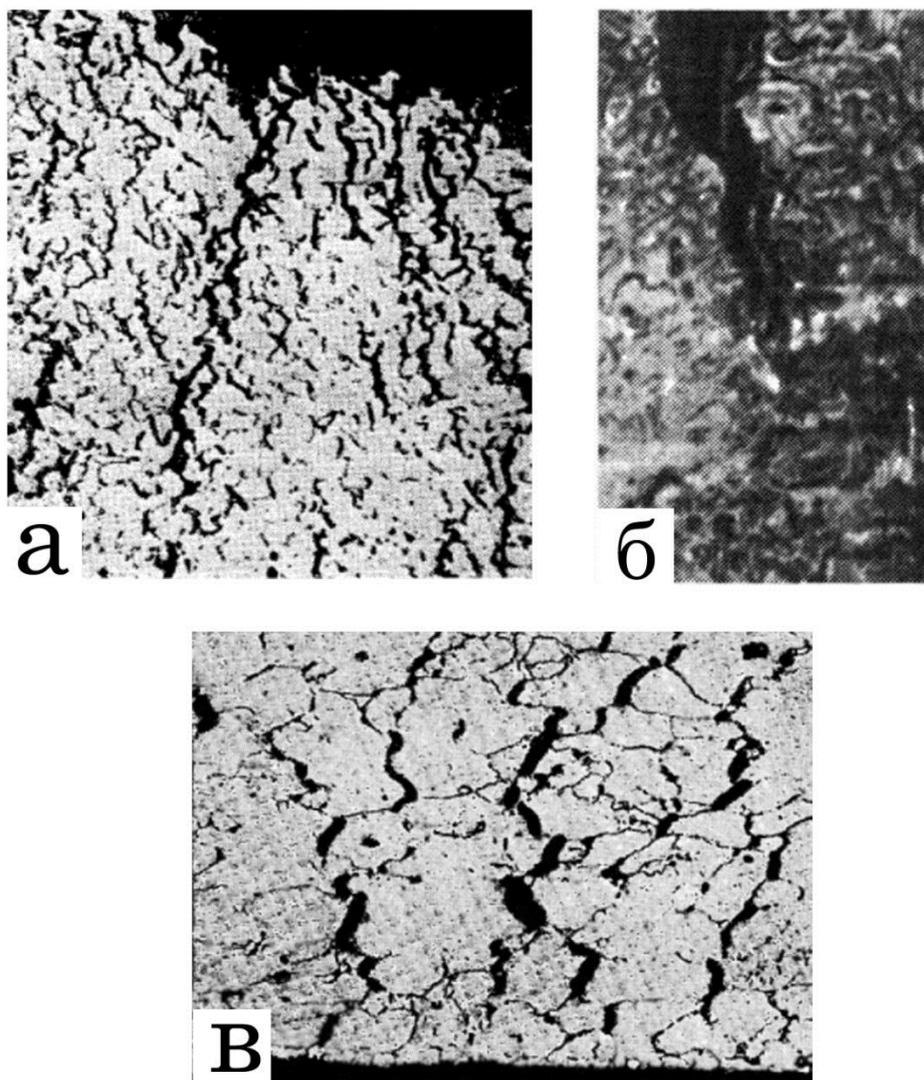
Процесс риформинга проходит на поверхности катализатора, гранулы которого заполняют реакционные трубы. Таким образом, каждая из реакционных труб в отдельности уже является реактором [5].

Реакционные трубы для змеевиков трубчатой печи изготавливаются из жаропрочного высокоуглеродистого никелевого сплава методом центробежного литья. Для изготовления реакционных труб применяются сплавы с содержанием 20 - 45 % никеля, 20 - 35 % хрома, 0,1 - 0,45 % углерода и микролегирующих компонентов (кремний, титан, цирконий и др.).

Температура и давление эксплуатации труб варьируется от 780 до 900°C и от 3,40 до 3,90 Мпа соответственно. При таких значениях структура материала меняется, происходят микроразрушения, это и определяет долговечность реакционных труб [18].

Наиболее частыми причинами повреждения реакционных труб печей риформинга следует считать: ползучесть и деградацию микроструктуры металла, межзеренное растрескивание, а также термическую усталость. Они показаны на рисунке 9.

На сегодняшний день не разработана единая методика для оценки технического состояния реакционных труб печей риформинга, работающих на производствах метанола. Для каждой конкретной печи подбирается индивидуальная методика в зависимости от условий производства, истории ее использования и сроком службы. Но даже с этим условием, для полной диагностики необходимо проводить оценку влияния на состояние реакционных труб каждого из этих факторов.



а - межзеренное растрескивание, б - термическая усталость, в - повреждение вследствие ползучести

Рисунок 9 - Повреждения металла

Материалы производства труб, доступные на данный момент, позволяют создавать реакционные трубы, стенки которых выдерживают температуры до 1050 °С. Трубы агрегата риформинга обычно производят с учетом их среднего срока службы (до разрушения при ползучести в течении 100 000 часов). При проектировании труб в качестве основных параметров проектирования выступают: предел прочности при ползучести используемого материала, расчетные температура и давление. Но при этом каждый проектировщик использует свои собственные методы для определения параметров и введения необходимых проектных полей [20].

Для решения проблем разрушения стенок труб в следствии описанных выше разрушающих факторов ведутся активные исследования в области создания новых жаропрочных сплавов [3], [4], [6].

В патенте [6] предлагается в описанный в патенте существующий сплав добавить иттрий, алюминий, водород и кислород, что увеличит жаропрочность сплава за счет увеличения структурной стабильности в процессе старения, а также снижения склонности к образованию горячих трещин при сварке.

В патенте [3] авторы говорят, что по заявленному техническому решению удастся получить аустенитный сплав с интерметаллидным упрочнением и с улучшенным распределением вторичных карбидов, что позитивно отражается на его механических свойствах и жаропрочности, позволяет избежать науглероживания при пиролизе углеводородов и образования горячих трещин при сварке реакционных труб.

Из описания патента [4] так же следует, что в уже существующий сплав добавляют новые компоненты, благодаря чему реакционные трубы могут эксплуатироваться длительные сроки на агрегатах аммиака, метанола и нефтегазоперерабатывающих установках при температурах 850, 950 и 1160°C и давлениях до 5,0, 2,5 и 0,7 МПа, соответственно.

Однако на рынке еще нет производителя, который применял бы в производстве труб подобные технологии, а тем более еще нет примеров применения труб из предлагаемых сплавов. К тому же замена всех реакционных труб обойдется очень дорого, а многие из них проработают еще достаточно долго.

У используемых на производстве катализаторов есть некоторые недостатки. Прежде всего к этим недостаткам относятся: локальные перегревы стенок труб за счет неравномерного распределения гранул катализатора в реакционных трубах и быстрый выход из строя катализатора из-за его частичного разрушения [20].

В качестве модернизации в статье [8] предлагается использование

отечественного шарообразного катализатора марки НИАП-03-01Ш. По наблюдениям, благодаря форме шара, он обладает более высокой прочностью и более равномерной загрузкой. Однако его реакционная способность ниже, чем у катализаторов KATALCO, поэтому данный способ модернизации я нахожу нецелесообразным.

«В зависимости от технологии дальнейшего использования синтез-газа, конверсию метана проводят либо водяным паром (паровая конверсия), либо диоксидом углерода (углекислотная или сухая конверсия), либо кислородом (кислородная конверсия), либо комбинацией этих окислителей (парокислородная, пароуглекислотная, углекислотная в присутствии кислорода)» [1].

На ПАО «ТольяттиАзот» риформинг природного газа проводят водяным паром в отсутствие кислорода, то есть он является паровой конверсией метана. По данным с производства, остаточное содержание метана в конвертированном газе варьируется в пределах от 3,5 % об. до 3,7 % об.

Остаточный метан является нежелательной примесью в конвертированном газе, поскольку его присутствие замедляет стадию массопереноса молекул водорода и затрудняет его окисление. Так же чем больше метана не прореагирует, тем больше его уйдет впустую.

На рисунке 10 расположена схема стадии риформинга метана со стадии подачи природного газа до стадии самого риформинга в трубчатой печи.

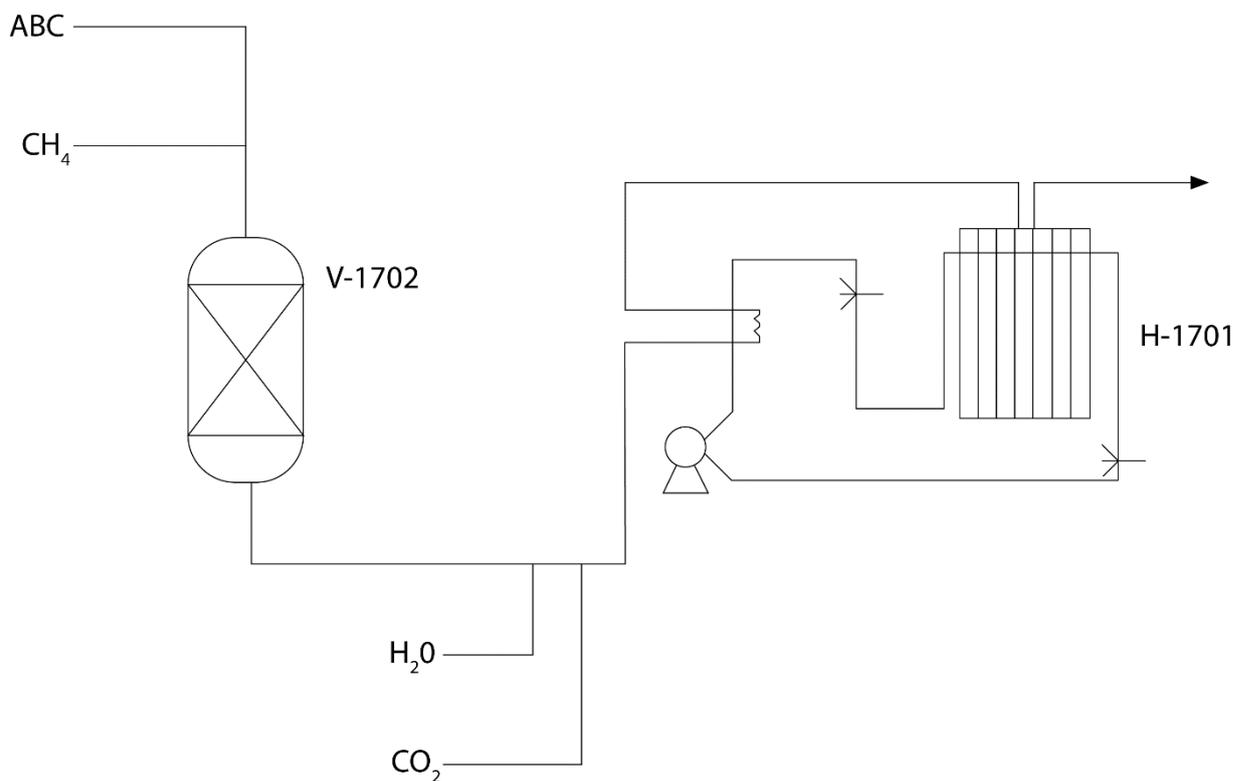


Рисунок 10 – Схема стадии риформинга

Дополнение паровой конверсии метана частичной кислородной конверсией может значительно уменьшить содержание остаточного метана в конвертированном газе [1]. Поэтому предлагается сделать процесс конверсии на ПАО «ТольяттиАзот» частично кислородным, для чего будет введен реактор подачи кислорода R-1701. Поэтому в процессе риформинга появятся новые реакции взаимодействия с кислородом по формулам 38 и 39:



Схема стадии риформинга теперь будет иметь вид как на рисунке 11.

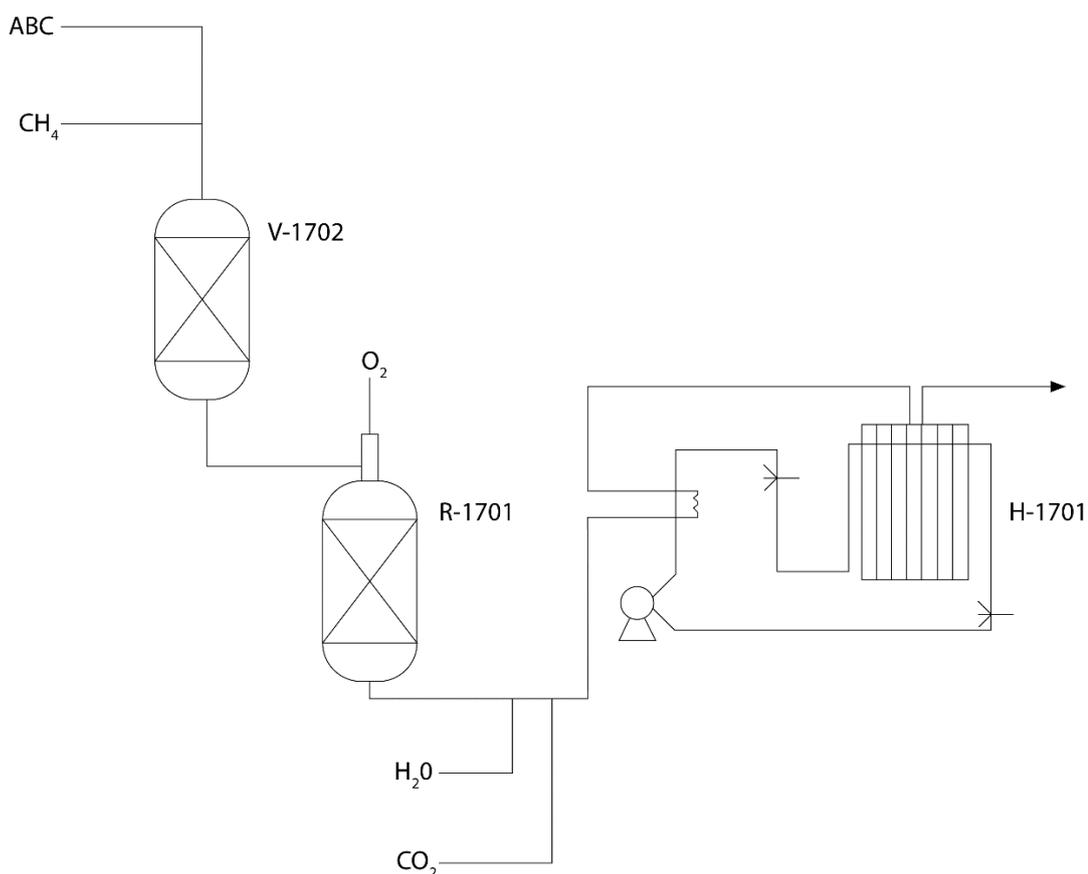


Рисунок 11 – Схема с реактором кислородной конверсии

На рисунке видно, что метан, проходя через кислородный реактор, окисляется кислородом и только потом идет на смешение с водным паром. Кислород в реакторе взаимодействует с метаном, поэтому в дальнейшем будет проведен расчет реактора подачи кислорода отдельно.

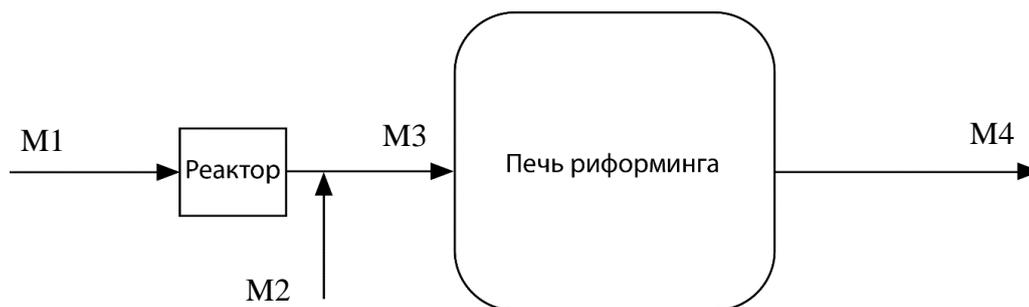
Данный способ оптимизации стадии риформинга является наиболее подходящим, поскольку уже используется на многих предприятиях и показал, что благодаря добавлению кислорода можно значительно снизить количество остаточного метана и увеличить выход синтез-газа.

Вывод: с точки зрения научного подхода к организации, процесс конверсии метана может быть интенсифицирован путем применения процесса кислородного риформинга. Включение соответствующего реактора в схему позволит снизить энергетические затраты и содержание остаточного метана.

3 Расчетная часть

3.1 Расчет материального баланса

Для расчёта материального баланса установки изобразим схему материальных потоков на рисунке 12:



M1 - подача природного газа (CH_4), M2 - подача H_2O и CO_2 , M3 – поток на входе в печь (CH_4 , H_2 , H_2O , Ar , N_2 , CO , CO_2 , CH_3OH , C_2H_6 , C_3H_8), M4 – поток на выходе из печи (CH_4 , H_2 , H_2O , Ar , N_2 , CO , CO_2)

Рисунок 12 – Схема материальных потоков с реактором

Исходные данные к расчету:

Данные агрегата производства метанола, необходимые для расчетов, приведены в таблицах 3 и 4 [12]:

Таблица 3 – Входные и выходные данные

Показатель	Значение	
	Входящий поток	Выходящий поток
Температура, °C	545	880
Давление, МПа	2,45	2,15
Расход, кмоль/ч	6747,949	9498,418
Молекулярная масса	18,8103	13,363

Таблица 4 – Состав входящего и выходящего потоков

Компонент	Мольный состав (% мол.)	
	Входящий поток	Выходящий поток
Метан (CH ₄)	24,3137	3,621
Водород (H ₂)	1,4981	46,9774
Водяной пар (H ₂ O)	68,1152	30,2661
Аргон (Ar)	0,0118	0,0082
Азот (N ₂)	0,3021	0,2116
Оксид углерода (CO)	0,0086	12,5268
Диоксид углерода (CO ₂)	5,6073	6,3889
Метанол (CH ₃ OH)	0,0085	0
Этан (C ₂ H ₆)	0,0937	0
Пропан (C ₃ H ₈)	0,0409	0

Основное уравнение материального баланса записывается как в формуле 40:

$$M_{\text{вход}} = M_{\text{выход}}, \quad (40)$$

где $M_{\text{вход}}$ и $M_{\text{выход}}$ - массовые расходы входящих и выходящих потоков.

Данное уравнение в рассматриваемом процессе выглядит как в формуле 41:

$$M_{\text{газ вход}} + M_{\text{пар}} = M_{\text{газ выход}} + M_{\text{влага}}, \quad (41)$$

где $M_{\text{газ вход}}$ и $M_{\text{газ выход}}$ – массовые расходы природного газа на входе и выходе из печи;

$M_{\text{пар}}$ и $M_{\text{влага}}$ - массовые расходы исходного пара и влаги в составе конвертированного газа соответственно.

1. Рассчитаем массовый расход компонентов парогазовой смеси на входе в печь риформинга:

В 100 кмоль газовой смеси на входе в печь содержится:

- Метана (CH₄) - 24,3137 кмоль,
- Водорода (H₂) - 1,4981 кмоль,
- Водяного пара (H₂O) - 68,1152 кмоль,
- Аргона (Ar) - 0,0118 кмоль,
- Азота (N₂) - 0,3021 кмоль,
- Оксида углерода (CO) - 0,0086 кмоль,
- Диоксида углерода (CO₂) - 5,6073 кмоль,
- Метанола (CH₃ OH) - 0,0085 кмоль,
- Этана (C₂H₆) - 0,0937 кмоль,
- Пропана (C₃H₈) - 0,0409 кмоль.

Для определения массы каждого компонента используется следующая формула:

$$M_{\text{комп}} = n_{\text{комп}} \cdot MM_{\text{комп}}, \quad (42)$$

где $n_{\text{комп}}$ - количество компонента, кмоль;

$MM_{\text{комп}}$ - молярная масса компонента, г/моль.

Молярные массы участвующих в процессе веществ представлены ниже:

- Метана (CH₄) - 16,04 г/моль,
- Водорода (H₂) - 2,016 г/моль,
- Водяного пара (H₂O) - 18,015 г/моль,
- Аргона (Ar) - 39,948 г/моль,
- Азота (N₂) - 28,013 г/моль,
- Оксида углерода (CO) - 28,01 г/моль,
- Диоксида углерода (CO₂) - 44,01 г/моль,
- Метанола (CH₃ OH) - 32,04 г/моль,

- Этана (C_2H_6) - 30,07 г/моль,
- Пропана (C_3H_8) - 44,1 г/моль.

Масса каждого компонента в 100 кмоль смеси по формуле (42) равна:

$$\begin{aligned}
 M_{CH_4} &= 24,3137 \text{ кмоль} \cdot 16,04 \text{ г/моль} = 389,992 \text{ кг} \\
 M_{H_2} &= 1,4981 \text{ кмоль} \cdot 2,016 \text{ г/моль} = 3,020 \text{ кг} \\
 M_{H_2O} &= 68,1152 \text{ кмоль} \cdot 18,015 \text{ г/моль} = 1227,095 \text{ кг} \\
 M_{Ar} &= 0,0118 \text{ кмоль} \cdot 39,948 \text{ г/моль} = 0,471 \text{ кг} \\
 M_{N_2} &= 0,3021 \text{ кмоль} \cdot 28,013 \text{ г/моль} = 8,463 \text{ кг} \\
 M_{CO} &= 0,0086 \text{ кмоль} \cdot 28,01 \text{ г/моль} = 0,241 \text{ кг} \\
 M_{CO_2} &= 5,6073 \text{ кмоль} \cdot 44,01 \text{ г/моль} = 246,778 \text{ кг} \\
 M_{CH_3OH} &= 0,0085 \text{ кмоль} \cdot 32,04 \text{ г/моль} = 0,272 \text{ кг} \\
 M_{C_2H_6} &= 0,0937 \text{ кмоль} \cdot 30,07 \text{ г/моль} = 2,818 \text{ кг} \\
 M_{C_3H_8} &= 0,0409 \text{ кмоль} \cdot 44,1 \text{ г/моль} = 1,804 \text{ кг}
 \end{aligned}$$

Для расчета массового содержания каждого компонента используется формула 43:

$$W_{\text{комп}} = \frac{M_{\text{комп}}}{M_{\text{смеси}}} \cdot 100 \quad (43)$$

где $M_{\text{смеси}}$ - масса всех компонентов потока, кг.

Масса 100 кмоль потока равна:

$$\begin{aligned}
 M_{\text{потока}} &= 389,992 + 3,02 + 1227,095 + 0,471 + 8,463 + 0,241 + 246,778 \\
 &+ 0,272 + 2,818 + 1,804 = 1880,954 \text{ кг}
 \end{aligned}$$

Рассчитаем массовое содержание каждого компонента по формуле (43):

$$W_{\text{CH}_4} = \frac{389,992 \text{ кг} \cdot 100}{1880,954 \text{ кг}} = 20,734 \% \text{ мас.}$$

$$W_{\text{H}_2} = \frac{3,02 \text{ кг} \cdot 100}{1880,954 \text{ кг}} = 0,161 \% \text{ мас.}$$

$$W_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1227,095 \text{ кг} \cdot 100}{1880,954 \text{ кг}} = 65,238 \% \text{ мас.}$$

$$W_{\text{Ar}} = \frac{0,471 \text{ кг} \cdot 100}{1880,954 \text{ кг}} = 0,025 \% \text{ мас.}$$

$$W_{\text{N}_2} = \frac{8,463 \text{ кг} \cdot 100}{1880,954 \text{ кг}} = 0,450 \% \text{ мас.}$$

$$W_{\text{CO}} = \frac{0,241 \text{ кг} \cdot 100}{1880,954 \text{ кг}} = 0,013 \% \text{ мас.}$$

$$W_{\text{CO}_2} = \frac{246,778 \text{ кг} \cdot 100}{1880,954 \text{ кг}} = 13,119 \% \text{ мас.}$$

$$W_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0,272 \text{ кг} \cdot 100}{1880,954 \text{ кг}} = 0,014 \% \text{ мас.}$$

$$W_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{2,818 \text{ кг} \cdot 100}{1880,954 \text{ кг}} = 0,149 \% \text{ мас.}$$

$$W_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{1,804 \text{ кг} \cdot 100}{1880,954 \text{ кг}} = 0,096 \% \text{ мас.}$$

Имея данные о расходе парогазовой смеси (6747,949 кмоль/час) и массу одного моля парогазовой смеси (18,8103) на входе в печь, мы можем рассчитать массовый расход смеси по формуле 44:

$$G_{\text{смеси}} = G_{\text{смеси мол}} \cdot MM_{\text{смеси}} \quad (44)$$

где $G_{\text{смеси мол}}$ – расход смеси на входе в печь в кмоль/ч,

$MM_{\text{смеси}}$ – масса одного моля смеси в г/моль.

Рассчитаем массовый расход смеси по формуле (44):

$$G_{\text{смеси}} = 6747,949 \text{ кмоль/ч} \cdot 18,8103 \text{ г/моль} = 126930,945 \text{ кг/ч}$$

Теперь можем рассчитать массовый расход каждого компонента по формуле 45:

$$G_{\text{комп}} = \frac{G_{\text{смеси}} \cdot W_{\text{комп}}}{100} \quad (45)$$

Рассчитаем массовый расход каждого компонента по формуле (45):

$$G_{\text{CH}_4} = \frac{126930,945 \text{ кг/ч} \cdot 20,734 \% \text{ мас.}}{100} = 26317,862 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{H}_2} = \frac{126930,945 \text{ кг/ч} \cdot 0,161 \% \text{ мас.}}{100} = 204,359 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{126930,945 \text{ кг/ч} \cdot 65,238 \% \text{ мас.}}{100} = 82807,210 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{Ar}} = \frac{126930,945 \text{ кг/ч} \cdot 0,025 \% \text{ мас.}}{100} = 31,737 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{N}_2} = \frac{126930,945 \text{ кг/ч} \cdot 0,450 \% \text{ мас.}}{100} = 571,189 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{CO}} = \frac{126930,945 \text{ кг/ч} \cdot 0,013 \% \text{ мас.}}{100} = 16,501 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{CO}_2} = \frac{126930,945 \text{ кг/ч} \cdot 13,119 \% \text{ мас.}}{100} = 16652,071 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{126930,945 \text{ кг/ч} \cdot 0,014 \% \text{ мас.}}{100} = 17,770 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{126930,945 \text{ кг/ч} \cdot 0,149 \% \text{ мас.}}{100} = 189,127 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{126930,945 \text{ кг/ч} \cdot 0,096 \% \text{ мас.}}{100} = 121,854 \text{ кг/ч}$$

Найдем расход кмоль/ч для каждого компонента потока по формуле 46:

$$G_{\text{комп мол}} = G_{\text{комп}} / MM_{\text{комп}} \quad (46)$$

Расход кмоль/ч для каждого компонента потока рассчитаем по формуле (46):

$$G_{\text{CH}_4 \text{ мол}} = \frac{26317,862 \text{ кг/ч}}{16,04 \text{ г/моль}} = 1640,765 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{H}_2 \text{ мол}} = \frac{204,359 \text{ кг/ч}}{2,016 \text{ г/моль}} = 101,369 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O мол}} = \frac{82807,210 \text{ кг/ч}}{18,015 \text{ г/моль}} = 4596,570 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{Ar мол}} = \frac{31,737 \text{ кг/ч}}{39,948 \text{ г/моль}} = 0,795 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{N}_2 \text{ мол}} = \frac{571,189 \text{ кг/ч}}{28,013 \text{ г/моль}} = 20,390 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{CO мол}} = \frac{16,501 \text{ кг/ч}}{28,01 \text{ г/моль}} = 0,589 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{CO}_2 \text{ мол}} = \frac{16652,071 \text{ кг/ч}}{44,01 \text{ г/моль}} = 378,370 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{CH}_3\text{OH мол}} = \frac{17,770 \text{ кг/ч}}{32,04 \text{ г/моль}} = 0,555 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{C}_2\text{H}_6 \text{ мол}} = \frac{189,127 \text{ кг/ч}}{30,01 \text{ г/моль}} = 6,302 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{C}_3\text{H}_8 \text{ мол}} = \frac{121,854 \text{ кг/ч}}{44,01 \text{ г/моль}} = 2,769 \text{ кмоль/ч}$$

2. Рассчитаем массовый расход компонентов конвертированного газа на выходе из печи риформинга:

В 100 кмоль смеси на выходе из печи содержится:

– Метана (CH₄) - 3,621 кмоль,

- Водорода (H₂) - 46,9774 кмоль,
- Водяного пара (H₂O) - 30,2661 кмоль,
- Аргона (Ar) - 0,0082 кмоль,
- Азота (N₂) - 0,2116 кмоль,
- Оксида углерода (CO) - 12,5268 кмоль,
- Диоксида углерода (CO₂) - 6,3889 кмоль.

Масса каждого компонента в 100 кмоль выходящего потока по формуле (42) равна:

$$M_{CH_4} = 3,621 \text{ кмоль} * 16,04 \text{ г/моль} = 58,081 \text{ кг}$$

$$M_{H_2} = 46,9774 \text{ кмоль} * 2,016 \text{ г/моль} = 94,706 \text{ кг}$$

$$M_{H_2O} = 30,2661 \text{ кмоль} * 18,015 \text{ г/моль} = 545,244 \text{ кг}$$

$$M_{Ar} = 0,0082 \text{ кмоль} * 39,948 \text{ г/моль} = 0,328 \text{ кг}$$

$$M_{N_2} = 0,2116 \text{ кмоль} * 28,013 \text{ г/моль} = 5,928 \text{ кг}$$

$$M_{CO} = 12,5268 \text{ кмоль} * 28,01 \text{ г/моль} = 350,876 \text{ кг}$$

$$M_{CO_2} = 6,3889 \text{ кмоль} * 44,01 \text{ г/моль} = 281,176 \text{ кг}$$

Масса 100 кмоль потока равна:

$$M_{\text{потока}} = 58,081 + 94,706 + 545,244 + 0,328 + 5,928 + 350,876 + 281,176$$

$$= 1336,339 \text{ кг}$$

Рассчитаем массовое содержание каждого компонента по формуле (43):

$$W_{CH_4} = \frac{58,081 \text{ кг} \cdot 100}{1336,339 \text{ кг}} = 4,346 \% \text{ мас.}$$

$$W_{H_2} = \frac{94,706 \text{ кг} \cdot 100}{1336,339 \text{ кг}} = 7,087 \% \text{ мас.}$$

$$W_{H_2O} = \frac{545,244 \text{ кг} \cdot 100}{1336,339 \text{ кг}} = 40,801 \% \text{ мас.}$$

$$W_{\text{Ar}} = \frac{0,328 \text{ кг} \cdot 100}{1336,339 \text{ кг}} = 0,025 \% \text{ мас.}$$

$$W_{\text{N}_2} = \frac{5,928 \text{ кг} \cdot 100}{1336,339 \text{ кг}} = 0,444 \% \text{ мас.}$$

$$W_{\text{CO}} = \frac{350,876 \text{ кг} \cdot 100}{1336,339 \text{ кг}} = 26,257 \% \text{ мас.}$$

$$W_{\text{CO}_2} = \frac{281,176 \text{ кг} \cdot 100}{1336,339 \text{ кг}} = 21,041 \% \text{ мас.}$$

Имея данные о расходе (9498,418 кмоль/час) и массу одного моля смеси (13,363) на выходе из печи, рассчитаем массовый расход газа по формуле (44):

$$G_{\text{газа}} = 9498,418 \text{ кмоль/ч} \cdot 13,363 \text{ г/моль} = 126927,36 \text{ кг/ч}$$

Теперь рассчитаем массовый расход каждого компонента по формуле (45):

$$G_{\text{CH}_4} = \frac{126931,024 \text{ кг/ч} \cdot 4,346 \% \text{ мас.}}{100} = 5516,422 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{H}_2} = \frac{126931,024 \text{ кг/ч} \cdot 7,087 \% \text{ мас.}}{100} = 8995,602 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{126931,024 \text{ кг/ч} \cdot 40,801 \% \text{ мас.}}{100} = 51789,12 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{Ar}} = \frac{126931,024 \text{ кг/ч} \cdot 0,025 \% \text{ мас.}}{100} = 31,733 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{N}_2} = \frac{126931,024 \text{ кг/ч} \cdot 0,444 \% \text{ мас.}}{100} = 563,574 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{CO}} = \frac{126931,024 \text{ кг/ч} \cdot 26,257 \% \text{ мас.}}{100} = 33328,279 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{CO}_2} = \frac{126931,024 \text{ кг/ч} \cdot 21,041 \% \text{ мас.}}{100} = 26707,556 \text{ кг/ч}$$

Расход кмоль/ч для каждого компонента потока рассчитаем по формуле

(46):

$$G_{\text{CH}_4 \text{ мол}} = \frac{5516,422 \text{ кг/ч}}{16,04 \text{ г/моль}} = 343,9 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{H}_2 \text{ мол}} = \frac{8995,602 \text{ кг/ч}}{2,016 \text{ г/моль}} = 4462,104 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O мол}} = \frac{51789,12 \text{ кг/ч}}{18,015 \text{ г/моль}} = 2874,778 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{Ar мол}} = \frac{31,733 \text{ кг/ч}}{39,948 \text{ г/моль}} = 0,794 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{N}_2 \text{ мол}} = \frac{563,574 \text{ кг/ч}}{28,013 \text{ г/моль}} = 20,12 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{CO мол}} = \frac{33328,279 \text{ кг/ч}}{28,01 \text{ г/моль}} = 1189,87 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{CO}_2 \text{ мол}} = \frac{26707,556 \text{ кг/ч}}{44,01 \text{ г/моль}} = 606,852 \text{ кмоль/ч}$$

Таблица 5 – Материальный баланс потоков

Компонент	Входящий поток			Выходящий поток		
	кмоль/ч	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	кг/ч	% масс.
CH ₄	1640,76	26317,86	20,734	289	5516,42	4,346
H ₂	101,37	204,36	0,161	4547,77	8995,6	7,087
H ₂ O	4596,57	82807,21	65,238	2893,05	51789,12	40,801
Ar	0,79	31,74	0,025	0,79	31,73	0,025
N ₂	20,40	571,19	0,450	19,30	563,57	0,444
CO	0,59	16,50	0,013	1197,45	33328,28	26,257
CO ₂	378,37	16652,07	13,119	610,69	26707,56	21,041
CH ₃ OH	0,56	17,77	0,014	-	-	-
C ₂ H ₆	6,30	189,13	0,149	-	-	-
C ₃ H ₈	2,77	121,85	0,096	-	-	-
Итого:	6747,95	126930,95	100,00	9498,42	126927,36	100,00

Материальный баланс после модернизации:

Рассчитаем материальные балансы установки после модернизации.

Расход метана перед входом в реактор приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Расход метана перед реактором

Показатель	Значение
Расход, кмоль/ч	1639,36
Расход, кг/ч	26295,46

В реакторе к метану добавляется кислород в количестве 1000 кг/ч, соответственно расход смеси увеличивается на 1000 кг/ч до 27295,46 кг/ч.

Используя программу RTG для расчета материального баланса смеси по реакциям, запишем состав входящего и выходящего потоков реактора в таблицу 7.

Таблица 7 – Состав входящего в реактор и выходящего из него потоков

Компонент	Массовый состав (% мас.)	
	Входящий поток	Выходящий поток
Метан (CH ₄)	96,336	94,644
Кислород (O ₂)	3,664	0
Оксид углерода (CO)	-	1,05
Водород (H ₂)	-	0,32
Диоксид углерода (CO ₂)	-	2,99
Водяной пар (H ₂ O)	-	0,99
Всего	100	100

Массовый расход каждого компонента рассчитаем по формуле (45):

$$G_{\text{CH}_4} = \frac{27295,46 \text{ кг/ч} \cdot 94,644 \% \text{ мас.}}{100} = 25833,52 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{CO}} = \frac{27295,46 \text{ кг/ч} \cdot 1,05 \% \text{ мас.}}{100} = 286,6 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{H}_2} = \frac{27295,46 \text{ кг/ч} \cdot 0,32 \% \text{ мас.}}{100} = 98,26 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{CO}_2} = \frac{27295,46 \text{ кг/ч} \cdot 2,99 \% \text{ мас.}}{100} = 816,134 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{27295,46 \text{ кг/ч} \cdot 0,99 \% \text{ мас.}}{100} = 279,23 \text{ кг/ч}$$

Так же, воспользовавшись программой рассчитаем состав выходящего потока. А состав входящего рассчитаем также как до модернизации, но с учетом потока из реактора. В таблице 8 перечислен состав входящего и выходящего потоков печи риформинга после модернизации.

Таблица 8 – Состав входящего и выходящего потоков после модернизации

Компонент	Входящий поток		Выходящий поток	
	кг/ч	%масс.	кг/ч	%масс.
СН ₄	25833,52	20,35	3909,87	3,08
Н ₂	302,62	0,25	8733,74	6,88
Н ₂ О	83086,4	65,45	55753,8	43,93
СО	303,1	0,25	30822	24,28
СО ₂	17468,13	13,70	27711,9	21,83
Итого:	126994	100,00	126931	100,00

В пересчете на % мол. СН₄ составляет 2,6 % мол. на выходе из печи.

Таким образом после модернизации количество остаточного метана, выходящего из печи риформинга, снизилось с 3,6 % мол. До 2,6 % мол.

В пересчете на сухой газ остаточное содержание метана уменьшилось с 7,4 % мас. До 5,5 % мас., а выход водорода увеличился с 12 % мас. До 12,27 %мас.

3.2 Тепловой баланс установки

Данные для расчета:

Температура перед реактором 400 °С, а после реактора 500 °С;

Температура на входе в печь составляет 545 °С;

Температура на выходе из печи составляет 890 °С;

Уравнение теплового баланса:

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}}, \quad (47)$$

где $Q_{\text{прих}}$ – суммарный приход теплоты в печь:

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{смесь исх}} + Q_{\text{топ газ}} + Q_{\text{кисл реак}}, \quad (48)$$

где $Q_{\text{смесь исх}}$ – теплота компонентов исходной смеси;

$Q_{\text{топ газ}}$ – теплота топочного газа на горелках;

$Q_{\text{кисл реак}}$ – теплота реакции с кислородом

$Q_{\text{расх}}$ – суммарный расход теплоты из реактора:

$$Q_{\text{расх}} = Q_{\text{смесь конв}} + Q_{\text{реакции}} + Q_{\text{потерь}}, \quad (49)$$

где $Q_{\text{смесь конв}}$ – теплота конвертированной смеси;

$Q_{\text{реакции}}$ – теплота эндотермической реакции;

$Q_{\text{потерь}}$ – потери теплоты в окружающую среду.

Для расчета теплоты от входящих и выходящих материальных потоков используется следующая формула:

$$Q = G_{\text{моль}} \cdot c_{\text{комп}} \cdot t, \quad (50)$$

где $G_{\text{моль}}$ – количество компонента, моль, $c_{\text{комп}}$ – удельная теплоемкость компонента, Дж/моль·град, t – температура компонента, °С.

Расчет реактора

По табличным данным при температуре 400 °С удельные теплоемкости кислорода и метана равны 56,36 и 32,77 Дж/(моль·град) соответственно. На выходе из печи теплоемкости компонентов так же определяем по табличным данным. По формуле (50) находим теплоту компонентов при 400 °С:

$$Q_{CH_4} = 1639,3 \cdot 56,36 \cdot 400 = 36\,956\,380 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_{O_2} = 31,25 \cdot 32,77 \cdot 400 = 409\,625 \text{ кДж/ч,}$$

и при 500 °С:

$$Q_{CH_4} = 1610,57 \cdot 59,49 \cdot 500 = 47\,906\,405 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_{CO} = 10,2 \cdot 30,71 \cdot 500 = 156\,621 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_{H_2} = 49 \cdot 2,936 \cdot 500 = 71\,932 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_{H_2O} = 15,5 \cdot 38,46 \cdot 500 = 298\,065 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_{CO_2} = 18,55 \cdot 49,94 \cdot 500 = 463\,194 \text{ кДж/ч.}$$

Общая теплота на входе в реактор равна:

$$Q_{\text{вход}} = 36\,956\,380 + 409\,625 = 37\,366\,005 \text{ кДж/ч} = 10\,379 \text{ кВт}$$

На выходе:

$$\begin{aligned} Q_{\text{выход}} &= 47\,906\,405 + 156\,621 + 71\,932 + 298\,065 + 463\,194 \\ &= 48\,896\,217 \text{ кДж/ч} = 13\,582 \text{ кВт} \end{aligned}$$

Рассчитаем теплоту реакции с кислородом:

$$Q_{\text{кисл реак}} = 48\,896\,217 - 37\,366\,005 = 11\,530\,212 \text{ кДж/ч} = 3203 \text{ кВт}$$

До модернизации:

На входе в печь

Удельные теплоемкости остальных газов так же находим по табличным данным при температуре 545 °С:

$$- C_{CH_4} = 60,53 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$- C_{H_2O} = 39,77 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$- C_{CO_2} = 50,46 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Общая теплота на входе в печь равна:

$$\begin{aligned} Q_{\text{смеси исх}} &= (1640,765 \cdot 60,53 + 4596,570 \cdot 39,77 + 378,370 \cdot 50,46) \cdot 545 \\ &= 164\,161\,436 \text{ КДж/ч} = 45\,600 \text{ кВт} \end{aligned}$$

На выходе из печи:

Удельные теплоемкости остальных газов при температуре 890 °С:

$$- C_{CH_4} = 73,16 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$- C_{H_2O} = 41,09 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$- C_{CO_2} = 52,67 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$- C_{CO} = 32,60 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$- C_{H_2} = 3,69 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Общая теплота компонентов на выходе из печи:

$$\begin{aligned} Q_{\text{смеси конв}} &= (289 \cdot 73,16 + 4547,77 \cdot 3,69 + 2893 \cdot 41,09 + 1197,5 \cdot 32,6 \\ &\quad + 610,7 \cdot 52,67) \cdot 890 = 202\,921\,736 \text{ кДж/ч} = 56\,367 \text{ кВт} \end{aligned}$$

После модернизации:

На входе в печь

Общая теплота на входе в печь равна:

$$\begin{aligned} Q_{\text{смеси исх}} &= (1610,56 \cdot 60,53 + 4616 \cdot 39,77 + 397 \cdot 50,46) \cdot 545 \\ &= 164\,098\,485 \text{ КДж/ч} = 45\,583 \text{ кВт} \end{aligned}$$

На выходе из печи

Общая теплота компонентов на выходе из печи:

$$Q'_{\text{смеси конв}} = 243,7 \cdot 73,16 + 4366 \cdot 3,7 + 3097 \cdot 41,09 + 1100 \cdot 32,6 + \\ + 630 \cdot 52,7) \cdot 890 = 204\,928\,162 \text{ кДж/ч} = 56\,925 \text{ кВт}$$

Теплота горелки

Теплота сгорания метана 55550 кДж/кг, расход метана на горелки 16500 кг/ч:

$$Q_{\text{топ газ}} = 55550 \cdot 16500 = 916\,575\,000 \text{ кДж/ч} = 254\,604 \text{ кВт}$$

Теплота реакции риформинга до модернизации

Преобразуем формулу (47) в формулу 51:

$$Q_{\text{смесь исх}} + Q_{\text{топ газ}} = Q_{\text{смесь конв}} + Q_{\text{реакции}} + Q_{\text{потерь}} \quad (51)$$

Найдем $Q_{\text{прих}}$ по формуле (48):

$$Q_{\text{прих}} = 45\,600 + 254\,604 = 300\,204 \text{ кВт}$$

При условии, что потери процесса составляют не более 3%, получаем:

$$Q_{\text{потерь}} = 300\,204 \cdot 0,03 = 9006 \text{ кВт}$$

Преобразуем формулу (51) в формулу 52:

$$Q_{\text{реакции}} = Q_{\text{прих}} - Q_{\text{смесь конв}} - Q_{\text{потерь}} \quad (52)$$

Рассчитаем $Q_{\text{реакции}}$ по формуле (52):

$$Q_{\text{реакции}} = 300\,204 - 56\,367 - 9006 = 234\,831 \text{ кВт}$$

Теплота реакции риформинга после модернизации

Добавим в формулу (51) теплоту реакции с кислородом и получим формулу 53:

$$Q_{\text{смесь исх}} + Q_{\text{топ газ}} + Q_{\text{кисл реак}} = Q_{\text{смесь конв}} + Q_{\text{реакции}} + Q_{\text{потерь}} \quad (53)$$

Найдем $Q_{\text{прих}}$ с добавлением теплоты реакции с кислородом по формуле (48):

$$Q_{\text{прих}} = 45\,583 + 254\,604 + 3203 = 303\,390 \text{ кВт}$$

При условии, что потери процесса составляют не более 3%, получаем:

$$Q_{\text{потерь}} = 303\,390 \cdot 0,03 = 9102 \text{ кВт}$$

Рассчитаем $Q_{\text{реакции}}$ после модернизации по формуле (52):

$$Q'_{\text{реакции}} = 303\,390 - 56\,925 - 9102 = 237\,363 \text{ кВт}$$

Рассчитаем, сколько тепла нам удастся сэкономить при том же выходе продукта, как и до модернизации:

$$Q_{\text{эконом}} = 303\,390 - 300\,204 = 3186 \text{ кВт}$$

Рассчитаем, сколько топлива мы сможем сэкономить, если $3186 \text{ кВт} = 11\,469\,600 \text{ кДж/ч}$:

$$G_{\text{ЭК топ}} = 11\,469\,600 / 55\,550 = 207 \text{ кг/ч}$$

Сведем полученные данные в таблицы 9 и 10.

Таблица 9 – Тепловой баланс процесса до модернизации

Приход	кВт	Расход	кВт
Тепло входящего потока	45600	Тепло выходящего потока	56367
Тепло от горелок	254604	Тепло реакции	234831
		Потери тепла	9006
Итого	300204	Итого	300204

Таблица 10 – Тепловой баланс процесса после модернизации

Приход	кВт	Расход	кВт
Тепло входящего потока	45583	Тепло выходящего потока	56925
Тепло от горелок	254604	Тепло реакции	237363
Тепло реакции с кислородом	3203	Потери тепла	9102
Итого	303390	Итого	303390

Приход тепла до модернизации равен 300204 кВт, а после модернизации 303390 кВт.

3.3 Расчет реактора

Расчет реактора неполного окисления метана.

Определяем объем катализатора:

$$V_{\text{кат}} = V_c / V_{\text{об}}, \quad (54)$$

где $V_{\text{об}}$ – объемная скорость, ч^{-1} ,

$$V_{\text{об}} = 4925 \text{ ч}^{-1} [12],$$

V_c – объем сырья при нормальных условиях, $\text{м}^3/\text{ч}$:

$$V_c = G_c \cdot 22,4 / M_c, \quad (55)$$

где G_c – масса поданного сырья, $\text{кг}/\text{ч}$,

M_c – молярная масса метана.

Найдем объем сырья при нормальных условиях по формуле (55):

$$V_c = (27295,46 \cdot 22,4) / 16 = 38\,214 \text{ м}^3$$

Найдем объем катализатора по формуле (54):

$$V_{\text{кат}} = 38\,214 / 4925 = 7,8 \text{ м}^3$$

Диаметр реактора определяется по скорости газового потока, по сечению аппарата и объемному расходу сырьевой газовой смеси. Принимаем, что скорость газа в реакционной части 0,5 м/с, в трубе подвода сырья 10 м/с, а в распределительной части 5 м/с. Давление примем 2,5 Мпа [12].

Площадь поперечного сечения реактора находится по формуле 56:

$$S = \frac{V}{3600 \cdot \omega}, \quad (56)$$

где ω – скорость газа в реакционной части реактора, м/с,

V – объем газовой смеси, проходящий через реактор, $\text{м}^3/\text{ч}$,
вычисляемый по формуле 57:

$$V = \frac{V_c \cdot T \cdot 0,1}{273 \cdot 2,5} \quad (57)$$

где T – температура в реакторе, °С;

P – давление в реакторе, Мпа.

Найдем объем газовой смеси, проходящий через реактор по формуле (57):

$$V = \frac{38\,214 \cdot 500 \cdot 0,1}{273 \cdot 2,5} = 2800 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Площадь поперечного сечения по формуле (56) равна:

$$S = \frac{2800}{3600 \cdot 0,5} = 1,56 \text{ м}^2$$

Диаметр реактора находится по формуле 58:

$$D = 1,128 \cdot \sqrt{S} \quad (58)$$

Найдем диаметр реактора по формуле (58):

$$D = 1,128 \cdot \sqrt{1,56} = 1,4 \text{ м}$$

Высота реакционной части реактора находится по объему катализатора и диаметру реакционной части, так как катализатор заполняет весь объем реакционной части, примем, что их объемы равны.

Высота реакционной части находится по формуле 59:

$$H = \frac{V}{(0,5D)^2 \cdot \pi} \quad (59)$$

Рассчитаем высоту по формуле (59):

$$H = \frac{7,8}{0,7^2 \cdot 3,14} = 5 \text{ м}$$

Рассчитаем объем смеси, проходящей через трубу и распределительную часть по формуле (56):

$$V = \frac{38\,214 \cdot 400 \cdot 0,1}{273 \cdot 2,5} = 2240 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Рассчитаем площади поперечных сечений по формуле (57):

$$S_{\text{подвод}} = \frac{2240}{3600 \cdot 10} = 0,06 \text{ м}^2$$

$$S_{\text{распред}} = \frac{2240}{3600 \cdot 5} = 0,12 \text{ м}^2$$

Рассчитаем диаметры трубы для подвода сырья и распределительной части по формуле (58):

$$D_{\text{подвод}} = 1,128 \cdot \sqrt{0,06} = 0,28 \text{ м}$$

$$D_{\text{распред}} = 1,128 \cdot \sqrt{0,12} = 0,4 \text{ м}$$

Гидравлическое сопротивление катализатора находим по формуле (60):

$$\Delta p_c = \frac{\lambda N \alpha \rho \omega^2}{8 \varepsilon^3}, \quad (60)$$

где λ - общий коэффициент сопротивления, отражающий влияние сопротивления трения и местных сопротивлений, возникающих при движении газа по каналам слоя и обтекании отдельных элементов слоя;

H – высота слоя, м;

α – удельная поверхность частиц катализатора в единице объема;

$\rho = 0,72$ – плотность реакционной смеси;

$\varepsilon = 0,4$ – порозность, или доля свободного объема (отношение объема свободного пространства между частицами к объему, занятому слоем).

Значения λ находят по формуле 61:

$$\lambda = 133/Re + 2,34, \quad (61)$$

где Re - критерий Рейнольдса, вычисляемый по формуле 62:

$$Re = \frac{4\omega\rho}{\alpha\mu}, \quad (62)$$

где $\mu = 2.33 \cdot 10^{-5}$ Па·с – вязкость газа.

Значение α находим по формуле 63:

$$\alpha = \frac{6}{d} \left(\frac{2}{3} + \frac{d}{3l} \right), \quad (63)$$

где $d = 0,013$ – диаметр частица катализатора, м,

$l = 0,017$ – длина частицы катализатора, м.

Рассчитаем α по формуле (63):

$$\alpha = \frac{6}{0,013} \left(\frac{2}{3} + \frac{0,013}{3 \cdot 0,017} \right) = 425 \text{ м}^2/\text{м}^3$$

Критерий Рейнольдса считаем по формуле (62):

$$Re = \frac{4 \cdot 0,5 \cdot 0,72}{425 \cdot 2,33 \cdot 10^{-5}} = 145$$

Общий коэффициент сопротивления находим по формуле (61):

$$\lambda = 133/145 + 2,34 = 3,26$$

Рассчитаем гидравлическое сопротивление катализатора по формуле (60):

$$\Delta p_c = \frac{3,26 \cdot 5 \cdot 425 \cdot 0,72 \cdot 0,5^2}{8 \cdot 0,4^3} = 2435,5 \text{ Па} = 0,024 \text{ кгс/см}^2$$

Вывод: проведен расчет материального и теплового балансов установки до модернизации и после, проведен конструктивный расчет реактора и расчет гидравлического сопротивления слоя катализатора. Материальный и тепловой балансы показали, что предложенная модернизация помогает снизить содержание остаточного метана на 1 % мол., а расход топлива на подогрев парогазовой смеси уменьшится на 207 кг/ч. Диаметр реактора составит 1,4 м при длине в 5 м, гидравлическое сопротивление слоя катализатора составит 0,024 кгс/см².

Заключение

Изучены существующих промышленные способы получения метанола с помощью парового риформинга природного газа. Рассмотрены основные параметры процесса и применяемое технологическое оборудование.

Описана технологическая схема каталитического парового риформинга метана установки синтеза метанола ПАО «ТольяттиАзот».

Рассмотрены физико-химические основы процесса риформинга природного газа. Паровая конверсия метана проводится в трубчатой печи, в присутствии никелевого катализатора, при температуре около 890 °С и давлении не больше 3,2 МПа и мольном соотношении пара и метана 3,5 : 1.

Рассмотрены характеристики сырья и продукты процесса, а также используемые катализаторы. Выбран оптимальный способ оптимизации существующей технологической схемы процесса. Проведены технологические и конструктивные расчеты, а также рассчитано гидравлическое сопротивление слоя катализатора.

Целью представленной работы была оптимизация технологии парового риформинга природного газа в схеме получения метанола на ПАО «ТольяттиАзот». Цель выполняемой работы может быть достигнута путем установки дополнительного реактора неполной кислородной конверсии до подачи в поток паро-углекислотной смеси, благодаря чему снизится содержание остаточного метана в парогазовой смеси на выходе из печи, а также уменьшится количество топлива, идущего на нагрев парогазовой смеси.

Рассчитанный реактор имеет диаметр 1,4 м, а высоту 5 м, гидравлическое сопротивление слоя катализатора составит 0,024 кгс/см².

По результатам расчетов с помощью предлагаемой технологии можно снизить содержание остаточного метана в конвертированном газе на 1% мол., что является показателем успешности предлагаемой технологии оптимизации стадии риформинга на агрегате синтеза метанола, а также уменьшить потребление топлива на подогрев парогазовой смеси на 207 кг/ч.

Список используемых источников

1. Аветисов А. К. Прикладной катализ: учебник / А. К. Аветисов, Л. Г. Брук; под редакцией О. Н. Темкина. — Санкт-Петербург: Лань, 2020. — 200 с. — ISBN 978-5-8114-3854-9. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/126902> (дата обращения: 13.05.2022).
2. Арутюнов В.С., Органическая химия: окислительные превращения метана, 2018 г.
3. Афанасьев С. В., Исмаилов О. З., Пыркин А. В., Российский патент 2019 года по МПК C22C 19/05 C22C 30/00 (RU2700346C1).
4. Афанасьев С. В., Российский патент 2022 года по МПК C22C 19/05 C22C 30/00 (RU2765806C1).
5. Афанасьев С.В. (Тольяттинский государственный университет), Рощенко О.С. (ОАО «Тольяттиазот»), Сергеев С.П. (ОАО «ГИАП»), «Технология получения синтез-газа паровой конверсией углеводородов» Химическая техника №6/2018.
6. Байдуганов А. М., Российский патент 2017 года по МПК C22C30/00 C22C19/05 (RU2632497C2).
7. Гимаева А. Р., Хасанов И. И., «Методы получения синтез-газа для производства метанола». Текст научной статьи по специальности «Промышленные биотехнологии» в журнале «НефтеГазоХимия» 2018 г.
8. Голосман Е. З., Волченкова С. А., «Катализаторы импортозамещения» - текст научной статьи по специальности «Промышленные биотехнологии» в журнале «НефтеГазоХимия», 2017 г.
9. Долгов Б. Н., Карпинский М. Р.//Химия твердого топлива. № 4. С. 69, 1933 г.
10. Жидков А.Б., Выходные коллекторы печей водородного риформинга. Классификация, проблемы проектирования и эксплуатации, Химическая техника №10/2014.

11. Карпов К. А. Технологическое прогнозирование развития производств нефтегазохимического комплекса: учебник / К. А. Карпов. — Санкт-Петербург: Лань, 2022. — 492 с. — ISBN 978-5-8114-2729-1. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/210047> (дата обращения: 10.04.2022).
12. Караваев М. М., Леонов В. Е., Попов И. Г. Технология синтетического метанола. М. Химия, 1984. 240 с.
13. Каталог «Hydrogen plant performance. Delivering world class hydrogen plant performance». - Johnson Matthey group, 2018.
14. Кузнецова И. М., Харлампики Х. Э., Иванов В. Г., Чиркунов Э. В.; Общая химическая технология. Основные концепции проектирования химико-технологических систем: учебник для вузов — 3-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2022. — 384 с. — ISBN 978-5-8114-9158-2. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/187593> (дата обращения: 23.04.2022).
15. Матвеева, Э. Ф. Методика обучения химии. Первоначальные знания по химическим производствам: учебно-методическое пособие / Э. Ф. Матвеева, Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. — Санкт-Петербург: Лань, 2020. — 180 с. — ISBN 978-5-8114-3859-4. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/133890> (дата обращения: 1.05.2022).
16. Мельникова М. А История нефтегазовой отрасли: учебное пособие / 2-е изд., испр. и доп. — Благовещенск: АмГУ, 2018. — 124 с. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/156451> (дата обращения: 23.04.2022).
17. Нешпоренко Е. Г., Горение и конверсия топлив в промышленных теплоэнергетических установках: учеб. пособие / Е. Г. Нешпоренко, С. В. Картавцев. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорского гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2017. 63 с.
18. Общество с ограниченной ответственностью «Научно-

исследовательский и проектно-конструкторский институт нефтяного машиностроения «ВНИИНЕФТЕМАШ» (ООО «ВНИИНЕФТЕМАШ»); «Элементы реакционных трубчатых печей, работающих под давлением.

19. Огинян К. Д., Томышев А. А., Шушковский В. И., Отчёт исследовательской группы центра «Эрнст энд Янг», «Рынок метанола: текущая ситуация и перспективы» 2020 г.

20. Платонов В.А., Тюрин Ю.Н., Трещева М.С., Дьяконов С.В. (ОАО «Новомосковскремэнерго»), «Применение средств и методов неразрушающего контроля при диагностировании технического состояния трубных элементов реакционных печей в производствах аммиака». Химическая техника №10/2018.

21. Потехин В. М. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата: учебник для вузов / В. М. Потехин. — 4-е изд., испр. — Санкт-Петербург: Лань, 2022. — 712 с. — ISBN 978-5-8114-9565-8. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/200489> (дата обращения: 16.04.2022).

22. Потехин В. М. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата: учебник для вузов / В. М. Потехин. — 3-е изд., испр. и доп. — Санкт-Петербург: Лань, 2021. — 712 с. — ISBN 978-5-8114-4769-5. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/176686> (дата обращения: 1.05.2022).

23. Потехин В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник / В. М. Потехин, В. В. Потехин. — 3-е изд., испр. и доп. — Санкт-Петербург: Лань, 2021. — 896 с. — ISBN 978-5-8114-1662-2. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/168720> (дата обращения: 10.05.2022).

24. Розовский А. Я., Современные проблемы синтеза метанола / Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, г. Москва 1989 г.

25. Харлампи́ди Х. Э. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов: учебник / Х. Э. Харлампи́ди. — 2-е изд., перераб. — Санкт-Петербург: Лань, 2022. — 448 с. — ISBN 978-5-8114-1478-9. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/213269> (дата обращения: 04.05.2022).
26. Boomer H. E., Morris E. H. //J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 407.
27. Hou K., Hughes R., The kinetics of methane steam reforming over a Ni/a-Al₂O catalyst/ Chemical Engineering Journal (2018) 311–328.
28. Patents 1259945 (Jan 1972 GB) and 1296212 (Nov 1972 GB) (UK).
29. Vasiliev I.V., Ostapchuk S.S., Alekseeva Yu.V., Hydrogen technologies: principles and prospects, the magazine "Actual problems of oil and gas" 2019.
30. VYGON Consulting: "Gas chemistry of Russia. Part 1. Methanol: so far only plans" - March 2019.