

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)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки / специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация стадии риформинга крупнотоннажного производства аммиака

Обучающийся

И.В. Королев

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

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

Аннотация

Целью выпускной квалификационной работы является оптимизация стадии риформинга производства аммиака.

Задачи работы: изучить структуры реактора вторичного риформинга синтеза азот-водородной смеси (АВМ); изучить возможные пути оптимизации стадии риформинга.

Объектом исследования данной работы является процесс риформинга крупнотоннажного производства аммиака.

В работе рассмотрен теоретический материал, описывающий первичный и вторичный риформинг производства аммиака, проанализированы различные способы получения азотоводородной смеси. Рассмотрены возможные пути оптимизации стадии риформинга крупнотоннажного производства аммиака. Данная отчет содержит информацию о способе модернизации существующего реактора синтеза АВС для увеличения выхода по аммиаку до 2000 т/сут, описание используемого агрегата и выбор режима, при котором поставленная цель будет достигнута.

Выпускная квалификационная работа расположена на 87 страницах, состоит из введения, литературного обзора и расчетной частей, включает 18 рисунков, 17 таблиц, литературный список из 28 ссылок, включая 21 иностранный источник.

Содержание

Введение.....	8
1 Литературный обзор	12
1.1 Способы получения азотно-водородной смеси.....	17
1.2 Раздельный способ получения АВС	20
1.2.1 Термический крекинг метана.....	20
1.2.2 Получение азота разделением воздуха	25
1.3 Получение АВС на крупнотоннажных агрегатах АМ-76.....	29
1.3.1 Конверсия метана водяным паром.	29
1.3.2 Первичный риформинг	33
1.3.3 Вторичный риформинг	35
1.4 Получение аммиака на крупнотоннажных производствах.....	38
1.5 Патентные сведения о совершенствовании способа получения АВС....	40
1.5.1 Патентные сведения о существующих способах получения азотоводородной смеси	41
1.5.2 Инновационные разработки в области совершенствования способа получения АВС.....	42
1.5.3 Перспективы использования патентных решений для улучшения производства азотоводородной смеси	44
1.5.4 Патентный поиск.....	45
1.6 Анализ путей совершенствования способа получения АВС.....	51
1.6.1 Увеличение производительности агрегата путем внедрения комбинированного реактора	53
1.7 Оптимизация стадии риформинга крупнотоннажного производства аммиака	58
1.7.1 Анализ текущих методов оптимизации стадии риформинга	60
1.7.2 Инновационные подходы к оптимизации риформинга аммиака....	61
1.7.3 Практические рекомендации по оптимизации стадии риформинга	62
1.7.4 Перспективы развития оптимизации риформинга крупнотоннажного производства аммиака.....	64

2 Расчетная часть.....	66
2.1 Зависимость выхода водорода от рабочих параметров агрегата	66
2.2 Расчет материального баланса.....	79
2.3 Конструкционный расчет четырех канального смесителя	84
Заключение	90
Список используемой литературы и используемых источников.....	91

Введение

В связи с важной ролью аммиака в качестве удобрения в сельском хозяйстве и его многообещающими перспективами в качестве энергоносителя, во многих исследованиях в последнее время предпринимались попытки найти наиболее экологически безопасный, энергоэффективный и экономически выгодный производственный процесс синтеза аммиака. Наиболее распространенным методом производства аммиака является процесс Габера-Боша.

Обратной стороной этой технологии являются высокие выбросы парниковых газов, превышающие 2,16 кгСО₂ -экв/кг NH₃, и высокий уровень энергопотребления (более 30 ГДж/т NH₃), главным образом, из-за строгих условий эксплуатации при высоких температуре и давлении. Наиболее широко распространенной технологией устойчивого производства водорода, используемой для синтеза аммиака, является электролиз воды в сочетании с возобновляемыми технологиями, такими как ветер и солнечная энергия. Как правило, для работы электролизера воды требуется непрерывная подача предварительно очищенной воды высокой степени чистоты. При этом для производства 1 тонны водорода требуется 9 тонн воды. Исходя из этих данных, для производства такого же количества аммиака электролизом воды требуется 233,6 млн тонн воды в год.

Согласно статистике, в 2019 году мировое производство аммиака (NH₃) составило 235 миллионов тонн, что делает его вторым по объему производства химическим продуктом после серной кислоты (H₂SO₄). Аммиак играет важную роль в сельскохозяйственной промышленности при производстве удобрений. Другие промышленные применения аммиака включают его использование в качестве энергоносителя для хранения и транспортировки энергии. Его также можно использовать в производстве полиимидов, азотной кислоты, нейлона, фармацевтических препаратов,

взрывчатых веществ, хладагентов, красителей, чистящих растворов и других промышленных химикатов.

В настоящее время азотная промышленность является одной из ведущих высокотехнологичных отраслей во всех промышленно развитых странах, о чем свидетельствуют цифры стремительного роста производства фиксированного азота. В 1955 году мировое производство составляло около 8 млн. т, в 1965 году - 20 млн. т, в 1975 году - 66 млн. т, в 1980 году - 100 млн. т, в 1985 году - 120 млн. т.

Бурное развитие азотной промышленности было обусловлено главным образом необходимостью удовлетворения постоянно растущего населения планеты сельскохозяйственной продукцией. Проблема повышения эффективности сельского хозяйства не может быть решена без обеспечения минеральными удобрениями, в частности азотными.

«Примерно 88% производимого ежегодно аммиака потребляется при производстве удобрений. Большая часть остатка идет на производство формальдегида. В 2014 году Китай произвел около 32,6% мирового производства, а Россия, Индия и США — 8,1%, 7,6% и 6,4% соответственно. Хотя большая часть мирового производства аммиака основана на паровой конверсии природного газа, значительные его количества производятся путем газификации угля; большая часть заводов по газификации расположена в Китае» [1].

«Производство аммиака, как известно, отличается большой энергоемкостью. Историю развития производства аммиака можно рассматривать как борьбу за повышение полезного использования электрической, тепловой, и механической энергии. На первых установках производства аммиака кпд. не превышал 10-11%. Использование природного газа в производстве аммиака увеличило общий энергетический кпд до 40%. Современные энерготехнологические агрегаты аммиака практически автономны и имеют производительность 450-500 тыс. т. в год и общий энергетический кпд. 50-52%. Это обеспечено достижениями химической

технологии, химического и энергетического машиностроения, металлургической и приборостроительной промышленности, а также высокой квалификацией строителей, монтажников, эксплуатационников» [1].

В крупнотоннажном производстве аммиака процесс риформинга является важнейшим этапом, позволяющим эффективно генерировать синтез-газ - предшественник аммиака.

Для крупнотоннажного производства аммиака чаще всего используется паровой риформинг метана (ПРМ). SMR предполагает реакцию природного газа (в первую очередь метана) с паром в присутствии катализатора с получением синтез-газа.

На стадии риформинга природный газ и пар подаются в корпус риформера, обычно представляющий собой трубчатый или многотрубный реактор. Внутри риформинга катализатор на основе никеля способствует протеканию реакции при повышенных температурах, обычно около 800-900°C.

Эндотермический характер реакции риформинга требует постоянного подвода тепла, которое обычно обеспечивается за счет сжигания части природного газа в среде, богатой кислородом. Горячий дымовой газ, образующийся в результате сжигания, используется для подогрева поступающего природного газа и пара в теплообменнике перед входом в корпус риформинга. Такая интеграция тепла повышает энергоэффективность и снижает эксплуатационные расходы.

При крупнотоннажном производстве аммиака для увеличения производительности часто используется параллельное или последовательное расположение нескольких труб риформинга. Получаемый в риформинге сингаз содержит смесь водорода, монооксида углерода и других побочных продуктов.

После стадии риформинга синтез-газ проходит дальнейшие стадии переработки, такие как конверсия со сдвигом, удаление диоксида углерода и синтез аммиака с получением в конечном итоге аммиака.

Стадия риформинга является важнейшей частью общего процесса производства аммиака, обеспечивая основу для эффективной генерации высококачественного синтез-газа.

Эндотермический характер реакции риформинга требует постоянного притока тепла, который обычно обеспечивается сжиганием части природного газа в среде, богатой кислородом. Горячий дымовой газ, образующийся в результате сжигания, используется для подогрева поступающего природного газа и пара в теплообменнике перед входом в корпус риформинга. Такая интеграция тепла повышает энергоэффективность и снижает эксплуатационные расходы.

При крупнотоннажном производстве аммиака для увеличения производительности часто используется параллельное или последовательное расположение нескольких труб риформинга. Получаемый в риформинге сингаз содержит смесь водорода, монооксида углерода и других побочных продуктов.

Целью выпускной квалификационной работы является оптимизация стадии риформинга производства аммиака.

Задачи работы:

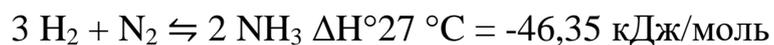
- изучить структуры реактора вторичного риформинга синтеза азот-водородной смеси (АВМ);
- изучить возможные пути оптимизации .стадии риформинга.

1 Литературный обзор

Аммиак является второй по величине мировой химической продукцией, используемой в качестве удобрения для сельского хозяйства, производства продуктов питания, промышленных материалов, хладагентов и добавок. В последнее время большой интерес вызывает использование аммиака в качестве энергоносителя (вторичного источника энергии), что обусловлено его высокой объемной плотностью водорода, низким давлением хранения, высокой стабильностью при длительном хранении, высокой температурой самовоспламенения, низким давлением конденсации и меньшей плотностью газа по сравнению с воздухом. В целом производство аммиака включает принятые в настоящее время термохимический (Хабера-Боша), электрохимический и фотохимический циклы.

«В настоящее время в мире производится около 200 млн. т/год аммиака, что делает его вторым по распространенности химическим продуктом в мире после серной кислоты (H_2SO_4). Как и водород, аммиак может производиться из различных источников первичной энергии, включая биомассу, уголь, природный газ, солнечную, ветровую, геотермальную, гидро- и ядерную энергию. Аммиак может быть получен с помощью различных технологий конверсии: термохимической, электрохимической, фотохимической и плазменной. Однако с учетом технологической целесообразности и общей энергетической эффективности в данной работе описаны три основные технологии конверсии (процессы цикла Хабера-Боша, электрохимический и термохимический циклы). Кроме того, описаны последние тенденции в разработке усовершенствованных систем для повышения общей энергетической эффективности при производстве аммиака» [1].

«Принятый в настоящее время процесс производства аммиака в основном использует систему, изобретенную Фрицем Хабером и Карлом Бошем около 100 лет назад» [1].



«Синтез аммиака является экзотермической реакцией (отрицательное изменение энтальпии) и протекает самопроизвольно при низких температурах (отрицательное изменение энтропии). Несмотря на то что она протекает при комнатной температуре, скорость реакции при комнатной температуре слишком мала для применения в промышленных масштабах. Для повышения кинетики реакции с целью достижения целевой степени конверсии необходимы высокие давление и температура. Для эффективного синтеза аммиака из его основных компонентов (водорода и азота) реакцию необходимо проводить при относительно высокой температуре и давлении 400-500°C и 10-30 МПа соответственно с использованием катализатора на основе железа. Необходимость в таких условиях обусловлена высокой энергией диссоциации (941 кДж/моль) азота с тройной связью. Однако для проведения реакции при столь высокой температуре и давлении требуется около 30 МДж/кг-NH₃ энергии» [6].

«Производство аммиака из природного газа осуществляется путем реакции метана (природного газа) с паром и воздухом с последующим удалением воды и CO₂. Продуктами этого процесса являются водород и азот, которые служат сырьем для основного синтеза аммиака. В ходе процесса важно удалить серу и другие примеси, так как они могут снизить и повредить работоспособность катализатора в процессе синтеза. В процессе синтеза аммиака азот и водород сжимаются до относительно высокого давления и подаются в реактор синтеза, в который погружен катализатор. Полученный аммиак вместе с непрореагировавшим водородом, аргоном и другими примесями охлаждается для конденсации аммиака с целью отделения его от других газов. Непрореагировавшие водород и азот возвращаются обратно и смешиваются с новым сырьем. Во избежание накопления примесей, например аргона, небольшая часть газов отводится из процесса. При синтезе аммиака выделяется небольшое количество тепла, которое уходит из

реактора, поэтому его можно рекуперировать и использовать для других процессов, например, для производства пара и электроэнергии. В целом можно сохранить около 88% теплотворной способности водорода» [7].

«Еще одной проблемой процесса Хабера-Боша является его низкая степень конверсии, поэтому для достижения ожидаемого расхода продукции необходимо проводить рециркуляцию. Однако при давлении 30 МПа степень конверсии по реакции остается низкой - не более 25%. Такая рециркуляция потока вызывает ряд проблем, в том числе необходимость в дополнительной системе рециркуляции и реакторе большего размера, что приводит к высоким инвестиционным и эксплуатационным затратам» [8].

«При производстве водорода электролизом воды азот может подаваться через разделение воздуха. Разделение воздуха для получения азота может осуществляться с помощью мембранных, криогенных, абсорбционных и адсорбционных технологий. В крупных масштабах криогенная сепарация считается более экономичной по сравнению с другими методами. Кроме того, криогенное разделение воздуха позволяет получать продукты высокой чистоты» [10].

«Потребление энергии при производстве аммиака, включая конверсию из первичных источников, обычно составляет от 28 до 37 ГДж/т [5]. Система производства аммиака из любого первичного источника, например из природного газа, считается сложной, поскольку включает в себя множество комбинированных процессов. На рисунке 1 показана принципиальная схема традиционного производства аммиака из природного газа. Система состоит из различных процессов: парового риформинга, реакции водогазового сдвига, удаления CO_2 , очистки синтез газа, синтеза и разделения аммиака. Поэтому для снижения общего энергопотребления необходимо совершенствовать весь технологический процесс. Из-за высокой энергоемкости производства аммиака при его синтезе ежегодно выбрасывается в атмосферу 289,8 т CO_2 , что составляет почти 0,93% от общемирового объема выбросов CO_2 » [12].

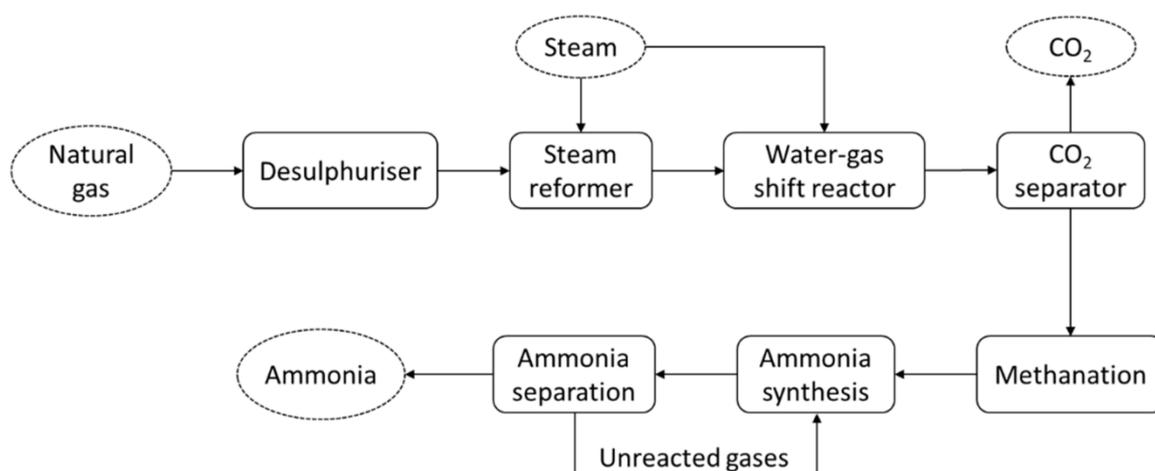


Рисунок 1 - Принципиальная схема производства аммиака из природного газа по процессу Хабера-Боша.

«В отношении процесса Хабера-Боша было предпринято много усилий по снижению его экстремальности. Это и введение дополнительного компонента для подавления катализа, и изменение геометрии и электронной природы реагирующих компонентов с целью оптимизации энергетики катализа. Катализаторы на основе Ru в принципе могут способствовать синтезу аммиака в мягких условиях (при температуре 300-450°C и давлении 4-15 МПа), что значительно ниже условий, требуемых для катализаторов на основе железа. Однако катализаторы на основе Ru дороги и подвержены водородному отравлению. В качестве промоторов, улучшающих каталитические характеристики катализаторов на основе Ru, были выбраны оксиды и гидроксиды щелочноземельных металлов [16]. Некоторые электроды (кристаллы, в которых электроны выступают в роли анионов), такие как $\text{Ca}_2\text{N}:\text{e}^-$, которые могут быть осаждены в наночастицы Ru, способны облегчить синтез аммиака при 200°C. Переходные металлы (ПМ) также могут повысить эффективность синтеза, в том числе за счет снижения давления и температуры. Это связано с существованием масштабных соотношений между энергией переходного состояния, необходимой для

диссоциации азота, и энергией адсорбции всех промежуточных продуктов» [19].

«Кроме того, Кавамура и Танигучи испытали расплав натрия в качестве катализатора для синтеза аммиака. При использовании этого типа катализатора синтез можно проводить при температурах реакции 500-590°C и атмосферном давлении. Однако для того чтобы довести этот метод до уровня применимости, необходимы дальнейшие аналитические и экспериментальные исследования» [27].

4. Термохимический цикл производства аммиака

В качестве альтернативного способа производства аммиака был разработан процесс, использующий термохимический цикл



На рисунке 2 приведена схема термохимического цикла производства аммиака. Первичные энергоносители перед подачей в термохимический цикл проходят предварительную обработку и превращаются в углерод.

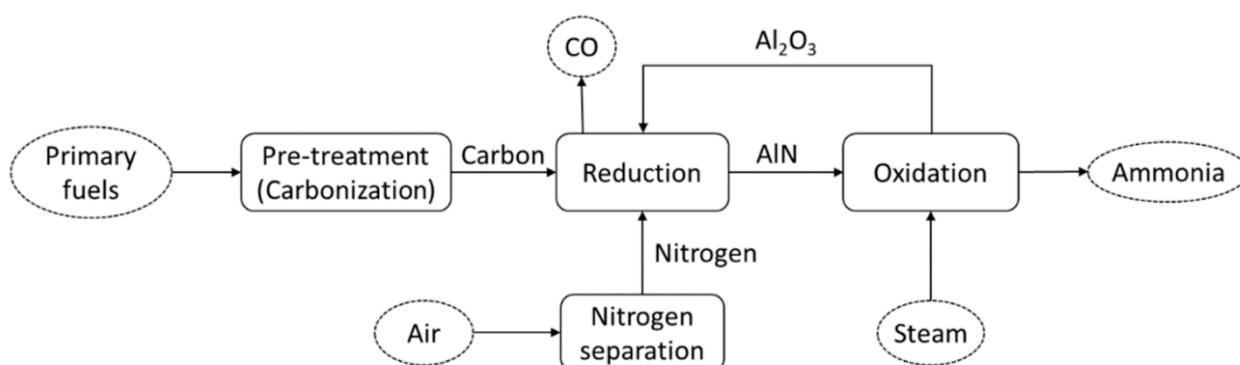


Рисунок 2 - Схема термохимического цикла производства аммиака.

Иногда можно встретить технологии, отличающиеся от привычных. Например, данный термохимический цикл не требует высокого давления или

использования катализатора. Это позволяет самостоятельно управлять процессом активации азота.

«Кроме того, система способна производить аммиак из карбонизированного материала, а не только из водорода. В результате снижаются энергозатраты на производство аммиака. Однако у этой системы есть и свои проблемы. Например, очень высокая рабочая температура, что ограничивает выбор источников тепла и материалов. Поэтому были предложены различные идеи, в том числе и использование солнечного нагрева» [3].

«Авторы разработали интегрированную систему, включающую производство азота, аммиака по термохимическому циклу и выработку электроэнергии. В их системе тепло, необходимое для восстановления, в основном покрывается за счет тепла, выделяемого при сжигании топливных газов, образующихся при производстве аммиака. При этом достигается высокая общая теоретическая энергоэффективность - около 69%. Кроме того, они отметили, что температура окисления играет существенную роль в эффективности системы» [7].

1.1 Способы получения азотно-водородной смеси

Российская Федерация обладает огромными ресурсами природных, попутных нефтяных, коксовых газов, а также газов переработки нефти и других углеводородных газов, составы которых для основных месторождений РФ приведены в таблице 1.

«Природные газы состоят в основном из метана (93—99%); содержание в них углеводородов $C_2—C_4$ не превышает 7%, тяжелые углеводороды от C_5 и выше отсутствуют. В природных газах Ставропольского и Дашавского месторождений содержание гомологов метана составляет лишь 0,5%. На азотных предприятиях, расположенных вблизи трасс дальних газопроводов, в

качестве сырья для получения водорода используют, как правило, природный газ не одного, а нескольких месторождений» [2].

«Для попутных нефтяных газов характерно высокое содержание углеводородов C_2 и выше. Состав этих газов зависит от состава нефти, из которой они выделяются, и режима работы скважины (продолжительность эксплуатации, время года)» [22].

«Попутные газы районов Поволжья и Башкирии содержат 40— 60% метана и 32—42% гомологов метана, из которых преобладают этан и пропан. Содержание азота составляет от 7% до 17%. Газы поступают на азотные предприятия после предварительного выделения из них газового бензина, состоящего в основном из парафиновых углеводородов C_5 и выше» [21].

«Природные газы большинства месторождений Российской Федерации не содержат примесей сернистых соединений. Однако при дальнейшей транспортировке газы из соображений безопасности одорируют, добавляя этилмеркаптан в количестве до 10 мг/м^3 (в расчете на серу). Поэтому на азотных предприятиях, использующих природный газ для каталитической конверсии, во избежание отравления катализаторов приходится сооружать специальные сероочистные установки» [24].

«Коксовый газ применяют для получения водорода путем глубокого охлаждения или методом конверсии. Для последней цели может быть использована также метановая фракция с содержанием 75-85% метана, выделяемая при глубоком охлаждении коксового газа» [26].

«Все перечисленные в таблице 1 газы могут быть использованы в качестве исходного сырья для получения водорода различными способами. Остаточные газы производства ацетиленометодом пиролиза природного газа подвергают каталитической паро-кислородной конверсии метана. Получаемый технологический газ после очистки от CO_2 применяют для синтеза спиртов» [2].

Таблица 1 – Состав (в %) природных и промышленных углеводородных газов основных месторождений РФ.

Газ	Место рождения	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C _n H _{2n}	CO ₂	CO	H ₂	N ₂
Природный	Ставропольское	97,6	0,3	0,1	–	–	–	0,5	–	–	1,5
	Саратовское	93,0	2,2	0,8	0,2	0,1	–	0,1	–	–	3,6
	Дашавское	98,7	0,2	0,3	0,1	–	–	0,1	–	–	0,6
	Шебеленское	93,0	4,5	0,8	0,6	0,5	–	0,1	–	–	0,5
	Карадагское	93,4	2,2	1,4	1,1	1,2	–	0,5	–	–	0,2
	Газли	94,9	3,5	0,9	0,6	–	–	0,1	–	–	0,0
	Краснодарское	92,9	6,0	0,4	0,5	–	–	0,1	–	–	0,1
Попутный нефтяной	Краснодарское	85,1	5,0	1,0	1,0	2,8	–	5,0	–	–	0,1
	То же	69,2	10,0	10,0	5,0	5,0	–	0,7	–	–	0,1
	Шкаповское	41,2	15,0	15,8	6,9	4,0	–	0,1	–	–	17,0
	Куйбышевское	60,4	20,4	9,9	1,8	–	–	0,6	–	–	6,9
	Саратовское	53,0	9,0	11,2	10,0	5,8	–	1,0	–	–	10,0
Коксовый	–	24-28	–	–	–	–	2-4	2-3	5-8	55-62	3-5
Метановая фракция коксового газа	–	75-85	–	–	–	–	0,8	–	8-10	2-4	4-8
Газы гидрирования нефти	–	11,8	1,4	4,7	7,3	3,3	–	–	0,7	62,8	8,0
Газы крекинга нефти метано- этановая фракция	–	57,0	22,8	6,4	–	–	7,0	–	–	6,8	0,0
Газы крекинга нефти метано- водородная фракция	–	59,4	–	–	0,2	0,1	1,0	–	–	36,4	2,9
Остаточные газы производства ацетилена из природного газа	–	4-5	–	–	–	–	0,3-0,8	3-4	28-30	59-61	1,7-4

1.2 Раздельный способ получения ABC

1.2.1 Термический крекинг метана

«В настоящее время водород в основном получают путем парового риформинга метана, что сопровождается значительными выбросами CO₂, что усугубляет парниковый эффект. Эта экологическая проблема способствует развитию крекинга метана, который представляет собой одну из наиболее перспективных альтернатив производства водорода с теоретически нулевыми выбросами CO/CO₂. Крекинг метана интенсивно изучался с использованием металлических и углеродистых катализаторов. Однако это может стать перспективным инновационным путем для дальнейшего повышения устойчивости производства водорода из крекинга метана» [7].

Термодинамическое равновесие.

Окисление метана при получении водорода и синтез-газа осуществляется по следующим основным суммарным реакциям:



Для автотермической конверсии метана в промышленных условиях используются различные окислители. Например, для получения технического водорода или безазотного синтез-газа используется смесь пара и кислорода. А если необходимо получить технологический газ для синтеза аммиака, то используется смесь пара и воздуха, обогащенного кислородом. Если необходимо получить технологический газ для синтеза спирта, то используется смесь пара, углекислого газа и кислорода. Важно отметить, что добавление кислорода приводит к экзотермической реакции, в то время как высокоэндотермические реакции требуют внешнего подвода тепла.

Уравнения (5) - (8) представляют собой константы равновесия для реакций (1) - (4).

$$K_{1-1} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \quad (5)$$

$$K_{1-2} = \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{H_2}^2}{P_{CH_4} \cdot P_{CO_2}} \quad (6)$$

$$K_{1-3} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^2}{P_{CH_4} \cdot P_{O_2}^{0,5}} \quad (7)$$

$$K_{1-4} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad (8)$$

Значения констант равновесия указанных реакций в интервале температур 327–1127°С по наиболее точным спектроскопическим данным приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Константы равновесия реакций конверсии метана

Температура, °С	K_{1-1}	K_{1-2}	K_{1-3}	K_{1-4}
327	$5,058 \cdot 10^{-7}$	$1,868 \cdot 10^{-8}$	$2,169 \cdot 10^{12}$	27,08
427	$2,687 \cdot 10^{-4}$	$2,978 \cdot 10^{-5}$	$1,028 \cdot 10^{12}$	9,017
527	$3,120 \cdot 10^{-2}$	$7,722 \cdot 10^{-3}$	$6,060 \cdot 10^{11}$	4,038
627	1,306	0,5929	$4,108 \cdot 10^{11}$	2,204
727	26,56	19,32	$3,056 \cdot 10^{11}$	1,374
827	$3,133 \cdot 10^2$	$3,316 \cdot 10^2$	$2,392 \cdot 10^{11}$	0,9444
927	$2,473 \cdot 10^3$	$3,548 \cdot 10^3$	$1,957 \cdot 10^{11}$	0,6900
1027	$1,428 \cdot 10^4$	$2,626 \cdot 10^4$	$1,652 \cdot 10^{11}$	0,5435
1127	$6,402 \cdot 10^4$	$1,452 \cdot 10^5$	$1,425 \cdot 10^{11}$	0,4406

Анализируя таблицу, можно заметить, что значения константы равновесной реакции (3) в указанном диапазоне температур очень высоки. В связи с этим при достижении равновесия концентрацию неиспользованного

кислорода в газовой смеси можно считать равной нулю (например, при давлении 22,4 атм и температуре 1093 °С на каждые 330 молей газовой смеси приходится от 3,9 до 10^{-11} молей кислорода).

Метод, используемый в данном расчете, определяет состав газовых смесей при равновесии, рассматривая реакции (1) и (4) как независимые. Предполагается, что при введении кислорода он полностью реагирует с водородом с образованием водяного пара. Для упрощения расчетов все газы принимаются за идеальные.

В таблице 3 приведены уравнения, выражающие в общем виде начальный и конечный состав газовой смеси и парциальные давления ее компонентов в равновесном состоянии.

Таблица 3 – Уравнения равновесного состава газовой смеси и парциальных давлений её компонентов

Компоненты	Средние объемные теплоемкости на входе	Средние объемные теплоемкости на выходе	Объем газовой смеси, м ³		Парциальное давление, атм
			Начальный	Конечный	
CH ₄	c_1^0	c_1	1	1- α	$\frac{(1-\alpha)}{(1+a+v+z+2\alpha)} P$
H ₂ O	c_2^0	c_2	a	$a-\alpha-\beta-2\delta$	$\frac{(a-\alpha-\beta+2\delta)}{(1+a+v+z+2\alpha)} P$
O ₂	c_3^0	c_3	b	–	
CO		c_4	–	$\alpha-\beta$	$\frac{(\alpha-\beta)}{(1+a+v+z+2\alpha)} P$
CO ₂	c_5^0	c_5	v	$v+\beta$	$\frac{(v+\beta)}{(1+a+v+z+2\alpha)} P$
H ₂		c_6	–	$3a+\beta-2\delta$	$\frac{(3a+\beta-2\delta)}{(1+a+v+z+2\alpha)} P$
N ₂	c_7^0	c_7	z	z	$\frac{z}{(1+a+v+z+2\alpha)} P$
Всего			$1+a+b+v+z$	$1+a+v+z+2\alpha$	P

Примечания: В таблице приняты следующие обозначения: α –доля CH₄, вступающего в реакцию (1.1); β –доля CO₂, вступающей в реакцию (1.4); a –отношение H₂O:CH₄ в исходной смеси; b –отношение O₂:CH₄ в исходной смеси; v –отношение CO₂:CH₄ в исходной смеси; z –отношение N₂:CH₄ в исходной смеси; P –общее давление, атм.

Подставляя значения парциальных давлений компонентов в уравнения констант равновесия реакций (5) и (8), получим:

$$K_{1-1} = \frac{(\alpha-\beta) \cdot (3\alpha+\beta-2\delta)^3}{(1-\alpha) \cdot (1+a+v+\gamma+2\alpha)^2 \cdot (a-\alpha-\beta+2\delta)} \cdot P^2 \quad (9)$$

$$K_{1-4} = \frac{(v+\beta) \cdot (3\alpha+\beta-2\delta)}{(\alpha-\beta) \cdot (a-\alpha-\beta+2\delta)} \quad (10)$$

Пользуясь числовыми значениями K_{1-1} и K_{1-4} приведенными в таблице 2, и решая совместно уравнения (9) и (10), можно определить состав равновесной газовой смеси для заданных условий (температура, давление, состав исходной смеси).

«При конверсии метана автотермическим методом расход кислорода, необходимый для достижения заданной равновесной температуры $t_{\text{вых}}$, зависит от температуры исходной газо-паро-кислородной смеси $t_{\text{исх}}$. Если дополнительно к уравнениям (9) и (10) ввести уравнение теплового баланса, то кроме состава равновесной газовой смеси можно определить отношение $O_2 : CH_4$ в исходной смеси (б), необходимое для достижения заданной $t_{\text{вых}}$, или, задаваясь определенным значением б, найти $t_{\text{вых}}$ » [7].

$$Q_1+Q_2=Q_3+Q_4 \quad (11)$$

где Q_1 – тепло газо-паро-кислородной смеси на входе, ккал;

Q_2 – теплота реакций, ккал;

Q_3 – тепло паро-газовой смеси на выходе, ккал;

Q_4 – потери тепла в окружающую среду, ккал.

Тогда:

$$Q_2 = (c_1^0 + ac_2^0 + bc_3^0 + vc_5^0 + \gamma c_7^0) \cdot t_{\text{вх}} \quad (12)$$

Тепловой эффект реакций, согласно закону Гесса, может быть определен из разности:

$$Q_2 = \sum Q_K - \sum Q_H \quad (13)$$

где $\sum Q_K$ – алгебраическая сумма теплот образования соединений в конечной газовой смеси;

$\sum Q_H$ – алгебраическая сумма теплот образования соединений в начальной газовой смеси.

Приняв значение теплот образования CH_4 , H_2O , CO и CO_2 при 0°C соответственно 787, 2577, 1178 и 4191 ккал/м³, получаем:

$$Q_2 = 5154\alpha + 436\beta + 2186\alpha \quad (14)$$

$$Q_3 = [(1 - \alpha) \cdot c_1 + (\alpha - \alpha - \beta + 2\beta) \cdot c_2 + (\alpha - \beta) \cdot c_4 + (\beta + \beta) \cdot c_5 + (3\alpha + \beta - \beta) \cdot c_6 + \beta c_7] \cdot t_{\text{вых}} \quad (15)$$

Потери тепла в окружающую среду, в соответствии с практическими данными, принимаем равными 1,5% от Q_3 , т.е. $Q_4 = 0,015 Q_3$. Тогда уравнение теплового баланса будет иметь вид:

$$\begin{aligned} & (c_1^0 + \alpha c_2^0 + \beta c_3^0 + \beta c_5^0 + \beta c_7^0) \cdot t_{\text{вх}} + 5154\alpha + 436\beta + 2186\alpha \\ & = [(1 - \alpha) \cdot c_1 + (\alpha - \alpha - \beta + 2\beta) \cdot c_2 + (\alpha - \beta) \cdot c_4 \\ & + (\beta + \beta) \cdot c_5 + (3\alpha + \beta - \beta) \cdot c_6 + \beta c_7] \cdot t_{\text{вых}} \end{aligned} \quad (16)$$

Решив уравнение (9-11) определяем состав равновесной газовой смеси и $t_{\text{вых}}$. «Совместное решение уравнений (9) – (11) может быть выполнено при помощи аналоговых вычислительных машин. Заложив в программу различные значения параметров процесса (температура, давление, состав исходной смеси), можно быстро вычислить равновесные данные для широкого диапазона условий с небольшим интервалом изменения отдельных параметров. Это особенно важно в связи с тем, что в промышленных реакторах в присутствии активного катализатора степень превращения

метана близка к равновесной. Температуру газа на выходе из конвертора метана обычно поддерживают выше равновесной на 20 - 30° С» [4].

1.2.2 Получение азота разделением воздуха

Существует три стандартных метода извлечения азота из воздуха, перечисленных ниже:

- криогенная дистилляция;
- адсорбция при переменном давлении;
- мембранная генерация азота.

Все три метода могут быть использованы для производства азота высокой чистоты для промышленного использования.

Криогенная дистилляция

Этот специализированный метод фракционной перегонки позволяет получить азот высокой чистоты. Однако это один из наиболее сложных примеров извлечения азота из воздуха.

Этот процесс включает в себя втягивание окружающего воздуха в дистилляционную установку с помощью компрессионного устройства. Затем сжатый воздух охлаждается примерно до 10°С, а затем проходит через ряд фильтров для удаления влаги, масла, водяного пара и других загрязнений.

После очистки воздух подается через теплообменник в расширительный двигатель. Быстрое расширение сжатого газа внутри двигателя приведет к тому, что его температура упадет ниже точки конденсации (приблизительно -195,8°С в пределах 1 атмосферы давления) и сжижится. После достижения сжижения фракция азота высокой чистоты отгоняется из воздуха и направляется в хранилища.

Механическое производство азота

Механические методы отделения азота используют различные физические свойства составляющих газов воздуха для извлечения азота. По сравнению с фракционной перегонкой механическое разделение азота является менее сложным примером получения газообразного азота из воздуха.

Эти методы обычно включают один из двух процессов:

- генерация азота с помощью адсорбции при переменном давлении;
- мембранная генерация азота.

Эти процессы зависят от дифференциальной скорости перемещения и адсорбции мембранами и молекулярными ситами для генерации азота.

Адсорбция при переменном давлении

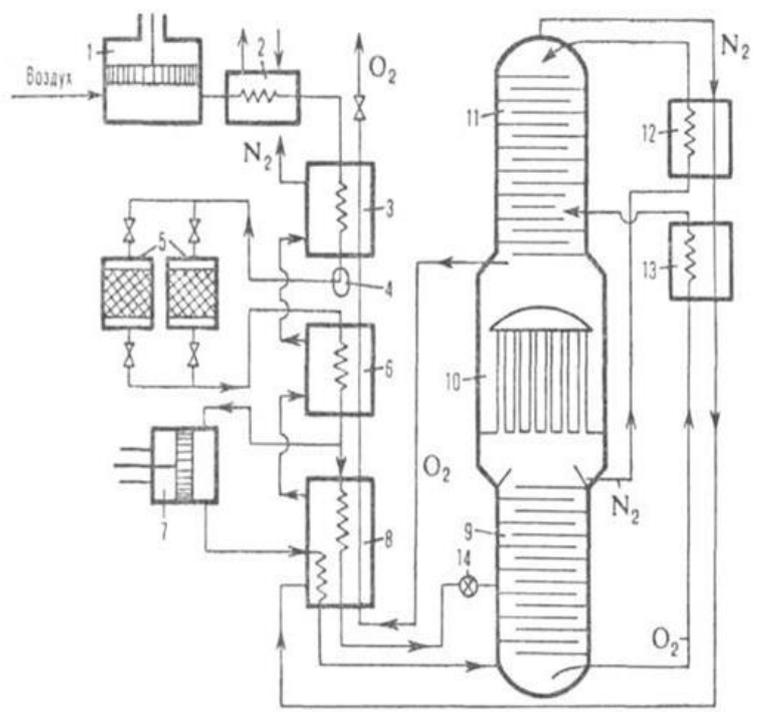
Извлечение азота из воздуха с использованием технологии адсорбции при переменном давлении основано на преимущественной адсорбции и десорбции кислорода и других газообразных примесей с помощью молекулярного углеродного сита, размещенного внутри двух адсорбционно-десорбционных колонн.

Процедура включает в себя два этапа, которые координируются одновременно.

Адсорбция удаляет кислород, пар и другие примеси из потока сжатого воздуха, позволяя азоту поступать в блок сбора/хранилища. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока молекулярное сито внутри адсорбционной колонны не будет полностью насыщено.

«Воздух подвергается адсорбционной очистке от ацетилена и других взрывоопасных примесей и делится на три потока. Первый (большая часть воздуха) поступает на разделение в нижнюю часть колонну. Второй подогревается в теплообменниках и смешивается с третьим потоком; смесь после расширения в турбодетандере направляется на разделение в верхнюю колонну. В нижней части колонны происходит предварительная ректификация воздуха на 97,0-99,9% N_2 и жидкость, содержащую 36-40% O_2 ; последняя окончательно разделяется на N_2 и O_2 требуемой концентрации в верхней колонне. В обеих колоннах в результате массообмена между поднимающимися вверх парами N_2 и O_2 и стекающей вниз флегмой (жидким N_2) пары обогащаются азотом (конденсируется высококипящий O_2), а жидкость-кислородом (испаряется низкокипящий N_2). При этом азот отводится из верха колонны сверху, а кислород - из ее куба» [4].

«Воздухоразделительные установки среднего давления (рисунок 3) используют для получения жидких продуктов разделения. В этих установках в отличие от ВРУ низкого давления большая часть сжатого (до 3 МПа и выше) воздуха расширяется до 0,55 МПа в турбодетандере, благодаря чему обеспечивается необходимое увеличение холодопроизводительности. Разделение воздуха также производится в аппарате двукратной ректификации» [4].



1-компрессор; 2-концевой холодильник; 3, 6-соотв. предварительный и основной теплообменники; 4-отделитель влаги; 5-блок комплексной адсорбц. очистки воздуха; 7 - детандер; 8-теплообменник-ожижитель; 9, 11-соотв. нижняя и верхняя ректификац. колонны; 10-конденсатор-испаритель; 12, 13-охладители соотв. азотной флегмы и кубовой жидкости; 14-дрессельный вентиль

Рисунок 3 – Принципиальная схема воздухоразделительной установки среднего давления

«Адсорбционный метод основан на избирательной адсорбции молекул различных газов. Селективная адсорбция N_2 наиболее сильно проявляется на синтетических цеолитах типа CaA, у которых соотношение $A = SiO_2/Al_2O_3$ не превышает 2, а также на природных морденитах и клиноптилолитах.

Движущая сила процесса - перепад давлений газа над цеолитом при адсорбции и десорбции. Адсорбцию проводят, как правило, при 20-30°C и 0,1-0,6 МПа, десорбцию - при 20-30°C снижением давления до атмосферного с последующей промывкой частью продукта или путем вакуумирования. Целевой продукт-воздух, обогащенный кислородом (30-95%). Он образуется в газовой фазе и отбирается из воздухоразделительной установки под тем же давлением, что и воздух, который поступает на разделение. Продукт, содержащий до 80% кислорода, обычно производят в одну ступень, более концентрированный экономичнее получать в две ступени. Коэффициент извлечения продукта из воздуха зависит от требуемой степени его чистоты и давления процесса и колеблется в пределах 0,3-0,8; при этом расход энергии составляет от 0,2 до 1,0 кВт·ч/м³ продукта» [4].

Десорбция представляет собой обращение вспять адсорбционного процесса, в результате которого из материала сита в десорбционной колонне высвобождается захваченный кислород. Этот процесс регенерирует молекулярное сито, готовя его к новому циклу адсорбции.

Мембранное производство азота

Мембранное производство азота использует полволоконные мембраны для разделения составляющих газов в воздухе. Поверхность мембраны имеет уникальную форму полых волокон, которые увеличивают площадь поверхности для более быстрого проникновения.

Процесс включает в себя втягивание атмосферного воздуха в генератор, его сжатие и прохождение через ряд фильтров перед отделением газов. После сжатия воздух проходит через высокоэффективный фильтр для удаления водяного пара и других твердых примесей.

Затем более чистый осушенный воздух подвергается воздействию скруббера с активированным углем, который удаляет любые оставшиеся твердые частицы или газообразные загрязнения. После воздействия на мембраны поток богатого азотом газа можно собирать для промышленного использования.

Компоненты мембранного генерирования азота включают в себя:

- коагуляторы питающих фильтров
- погружные нагреватели
- фильтры с активированным углем
- сажевые фильтры

1.3 Получение АВС на крупнотоннажных агрегатах АМ-76

1.3.1 Конверсия метана водяным паром.

Равновесный состав сухого конвертированного газа, его влажность и степень конверсии CH_4 и CO при взаимодействии метана с водяным паром для температур 400 - 1127° С, давлений 1 - 40 атм и отношений $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$ в исходной смеси от 1 : 2 до 1 : 6, приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Состав равновесной газовой смеси при взаимодействии метана с водяным паром

Температура, °С	Давление, атм	Степень превращения, %		Состав сухого кон. газа, %				Влажность кон.газа, объем H ₂ O
		CH ₄	CO	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
CH ₄ :H ₂ O – 1 : 2								
400	1	23,0	21,7	11,6	0,3	46,9	41,2	0,827
527	1	40,9	31,5	12,3	3,7	60,7	23,3	0,502
	5	22,05	19,8	10,5	1,5	46,6	41,3	0,842
627	1	73,4	33,0	0,3	11,4	71,7	7,6	0,264
	5	42,8	27,7	10,8	5,9	61,0	22,3	0,506
	10	32,9	23,7	10,7	4,1	55,1	30,1	0,645
	20	25,1	19,7	10,0	2,9	48,7	38,4	0,795
	30	21,4	17,4	9,6	2,3	44,9	43,2	0,887
727	1	95,8	24,9	6,1	17,2	75,6	1,1	0,192
	5	71,1	26,4	7,8	13,2	70,5	8,5	0,302
	10	56,6	25,7	8,7	10,5	66,1	14,7	0,399
	20	43,7	23,5	9,3	7,9	60,7	22,1	0,522
	30	37,3	22,1	9,4	6,6	57,3	26,7	0,600
827	1	99,59	19,3	4,7	19,2	76,0	0,1	0,192
	5	92,6	20,1	5,1	18,2	74,9	1,8	0,219
	10	82,2	21,0	5,7	16,7	72,8	4,8	0,264
	20	67,9	21,8	6,7	14,2	69,2	9,9	0,339
	30	59,1	21,4	7,1	12,6	66,6	13,7	0,401
927	1	–	–	3,8	20,3	75,9	0,01	0,203
	10	–	–	4,0	19,8	75,2	1,0	0,216
	20	–	–	4,4	18,7	73,8	3,1	0,250
	30	–	–	4,8	17,7	72,3	5,2	0,282
	40	–	–	5,1	16,8	70,9	7,2	0,312

Продолжение таблицы 4

1027	1	–	–	3,1	21,1	75,8	0,002	0,210
	10	–	–	3,2	20,9	75,7	0,20	0,213
	20	–	–	3,3	20,7	75,3	0,7	0,222
	30	–	–	3,5	20,3	74,7	1,5	0,233
	40	–	–	3,6	19,9	74,1	2,4	0,246
1127	1	–	–	2,7	21,6	75,7	0,000	0,216
	10	–	–	2,7	21,6	75,7	0,045	0,217
	20	–	–	2,8	21,5	75,5	0,2	0,219
	30	–	–	2,8	21,4	75,4	0,4	0,223
	40	–	–	2,8	21,3	75,2	0,7	0,227
CH ₄ :H ₂ O – 1 : 4								
527	1	61,5	51,2	15,2	3,2	70,1	11,5	0,955
	5	35,5	32,2	13,4	1,4	58,2	27,0	1,392
	10	27,4	27,5	12,3	1,1	51,7	34,9	1,667
	20	21,0	19,9	10,9	0,6	45,3	43,2	1,950
627	1	91,7	57,3	13,5	7,9	76,7	1,9	0,579
	5	63,1	46,2	13,8	5,0	70,2	11,0	0,866
	10	50,0	39,2	13,7	3,7	65,4	17,2	1,075
	20	38,9	32,3	13,0	2,6	59,8	24,6	1,320
	30	33,3	28,4	12,4	2,2	56,1	29,3	1,481
727	1	99,4	49,5	11,1	11,2	77,6	0,14	0,560
	5	89,6	47,9	11,6	10,0	76,0	2,4	0,631
	10	77,6	44,7	11,8	8,7	73,6	5,9	0,736
	20	63,5	40,4	12,1	7,0	69,9	11,0	0,894
	30	55,2	37,2	12,3	6,0	67,0	14,7	1,016
827	1	99,94	41,7	9,5	13,2	77,3	0,013	0,585
	5	98,6	41,6	9,5	13,1	77,1	0,3	0,592
	10	95,2	41,3	9,7	12,6	76,6	1,1	0,618
	20	86,9	40,2	10,1	11,6	75,1	3,2	0,681
	30	79,5	39,0	10,3	10,8	73,5	5,4	0,745
CH ₄ :H ₂ O – 1 : 6								
527	1	75,5	65,3	16,7	2,6	74,4	6,3	1,169
	5	45,9	42,2	15,0	1,4	64,3	19,3	1,833
	10	36,0	33,8	14,0	1,0	58,5	26,5	2,195
	20	27,8	26,5	12,6	0,7	52,2	34,5	2,597
	30	23,8	22,8	11,9	0,4	48,5	39,2	2,846
627	1	97,2	70,5	15,3	5,8	78,3	0,6	0,934
	5	76,8	59,9	15,3	4,4	74,4	5,9	1,188
	10	68,0	51,4	15,0	3,4	70,7	10,9	1,427
	20	50,1	42,7	14,8	2,5	65,8	16,9	1,732
	30	43,3	37,8	14,1	2,1	62,6	21,2	1,941
727	1	99,8	62,5	13,4	8,2	78,4	0,04	0,949
	5	96,1	61,1	13,7	7,7	77,8	0,8	0,984
	10	88,8	58,4	13,8	7,0	76,5	2,7	1,066
	20	76,7	53,3	14,0	6,0	74,0	6,0	1,227
	30	68,5	49,5	13,9	5,4	72,0	8,7	1,358
827	1	99,98	54,2	11,9	10,1	78,0	0,004	0,980
	5	99,6	54,2	11,9	10,1	77,9	0,1	0,984
	10	98,3	53,9	12,0	10,0	77,6	0,4	0,996
	20	94,3	52,9	12,0	9,6	77,2	1,2	1,041
	30	83,8	51,7	12,3	9,0	76,2	2,5	1,236

«С повышением температуры, понижением давления и увеличением относительного количества водяного пара степень превращения метана возрастает. При давлении 1 атм, отношении CH₄ : H₂O = 1 : 2 и температурах

527, 627, 727 и 827 °С степень превращения CH_4 в случае равновесия достигает соответственно 40,9; 73,4; 95,8 и 99,6% (даже при 400°С метан реагирует на 23%)»[9].

«Степень конверсии окиси углерода в тех же условиях при повышении температуры от 400 до 627 °С увеличивается, с 21,7 до 33%, при дальнейшем повышении температуры она начинает уменьшаться и при 827 °С составляет 19,3%. С увеличением количества добавляемого водяного пара и понижением температуры содержание CO_2 в конвертированном газе увеличивается, а содержание CO уменьшается» [7].

«Зависимость равновесного содержания метана в сухом конвертированном газе от температуры при давлениях 1–30 атм и обычно применяемых в промышленности отношениях $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$ в исходной смеси, равных 1:2 и 1:4, графически изображена на рисунке 4. Зависимость равновесного содержания метана от давления при температурах 627–827 °С показана на рисунке 5» [6].

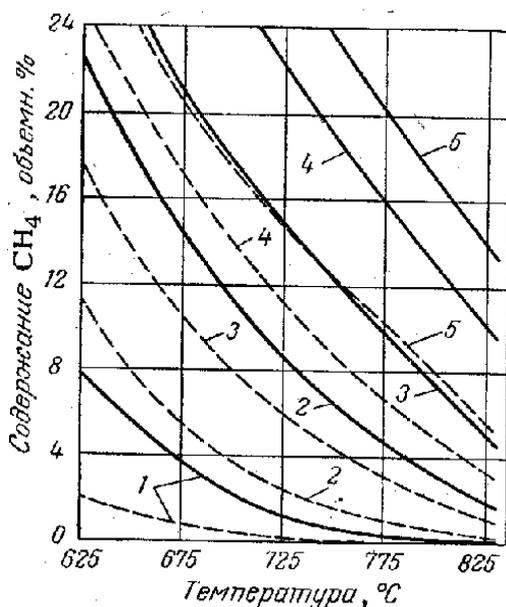


Рисунок 4 – Зависимость равновесного содержания метана в сухом конвертированном газе от температуры (сплошные кривые – исходная смесь состава $\text{CH}_4+2\text{H}_2\text{O}$; пунктирные кривые – смесь $\text{CH}_4+4\text{H}_2\text{O}$)

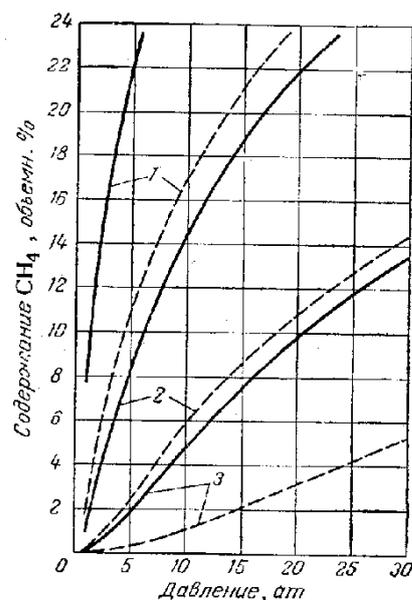


Рисунок 5 – Зависимость равновесного содержания метана в сухом конвертированном газе от давления (сплошные кривые – исходная смесь состава $\text{CH}_4+2\text{H}_2\text{O}$; пунктирные кривые – смесь $\text{CH}_4+4\text{H}_2\text{O}$);

Из рисунков видно, что повышение давления тормозит процесс конверсии метана тем сильнее, чем ниже температура.

«Трубчатые реакторы, применяемые в промышленности для конверсии углеводородных газов водяным паром, изготавливаются из специальной жаропрочной стали, имеющей длительный срок службы при температуре в зоне катализа не выше $800 - 830^\circ\text{C}$. Для достижения при этой температуре практически полного превращения метана (остаточное содержание $\text{CH}_4 \sim 1\%$) отношение $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$ в исходной смеси должно составлять приблизительно $1 : 2$ при давлении, близком к атмосферному; $1 : 4$ при давлении 10 атм, $1 : 6$ при 20 атм и $1 : 8$ при 30 атм» [3].

«При двухступенчатой конверсии после трубчатого реактора, являющегося конвертором первой ступени, допустимо содержание в газе 7—8% метана. В этом случае следует поддерживать отношение $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$ в исходной смеси, приблизительно равное $1 : 3$ при давлении в первой ступени 20 атм и $1 : 4$ при 30 атм. Для получения одноступенчатой конверсией газа с остаточным содержанием 0,4% CH_4 при давлении 30 атм и отношении $\text{CH}_4 :$

$\text{H}_2\text{O} = 1 : 2$ в исходной смеси необходима равновесная температура 1127°C » [3].

Пользуясь графиками на рисунках 4 – 5, можно определить параметры процесса конверсии метана водяным паром при равновесии для любых заданных условий.

1.3.2 Первичный риформинг

«Первичный риформинг - ключевой этап производства аммиака, который включает в себя преобразование природного газа (обычно метана) и пара в смесь водорода и монооксида углерода, называемую синтез-газом или сингазом. Затем этот сингаз подвергается дальнейшей переработке с получением аммиака» [5].

В процессе первичного риформинга природный газ и пар проходят через катализатор, обычно на основе никеля, в среде с высокой температурой и высоким давлением. Катализатор облегчает протекание реакции и повышает эффективность процесса.

Первичная реакция риформинга является эндотермическим процессом, то есть требует подвода тепла. Как правило, это тепло обеспечивается за счет сжигания части природного газа в богатой кислородом среде, называемой камерой сгорания. Горячий дымовой газ, образующийся в камере сгорания, используется для нагрева поступающего природного газа и пара в теплообменнике, что обеспечивает эффективное использование энергии.

После завершения первичной реакции риформинга полученный сингаз охлаждается и проходит ряд каталитических реакций для удаления примесей и превращения в аммиак.

«В современных производствах аммиака, метанола и водорода большой мощности наибольшее распространение получил прямоточные многорядные трубчатые печи с верхним пламенным обогревом. Печь состоит из двух блоков, топочной (радиационной) камеры и блока использования тепла домовых газов (камеры конвекции) со встроенным вспомогательным

котлом. Основным преимуществом таких печей является их компактность и относительно небольшие тепловые потери» [5].

«В топочной камере установлены 12 параллельных секций, каждая из которых включает 42 реакционных труб диаметром 114·21 мм и высотой 11м. Трубы каждой секции сварены в нижний секционный коллектор с шагом 260 мм. Коллектор, диаметр которого 142·19мм, футерован блоками из огнеупорного бетона, облицованными листовым инколором. Трубы подвешены на пружинах, секции труб свободно висят в топочном пространстве камеры. Кольцевые зазоры между реакционными трубами и сводом топочной камеры уплотняют огнеупорными сальниковыми устройствами» [5].

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

«Топочная камера футерована двумя слоями высококачественного легковесного шамота общей толщины 150мм, температура наружной металлической стенки печи не должна превышать 60°C. Огнеупорные блоки свода топочной камеры подвешены на металлических шарнирных крюках, камера снабжена смотровыми окнами, люками-лазами и облицована сварным кожухом из стали толщиной 5мм» [4].

«Обогрев реакционных труб осуществляют факельными инъекционными горелками, которые расположены в своде топочной камеры между секциями реакционных труб. В каждом ряду устанавливают 20 горелок. Дымовые газы поступают в газоходы, горизонтально расположенные секциями реакционных труб в нижней части печи, и при 900-

1100°C направляют в конвективную камеру. В торцевой стене каждого газохода имеются туннельные горелки» [4].

«Пройдя теплообменники конвективной камеры, дымовые газы подаются в дымосос, откуда при температуре не более 160°C выбрасываются в атмосферу. Для обеспечения большей надёжности работы тягу в печи создают двумя дымососами, причём оба имеют паровой привод. Температуру конвертированных газов в секционных коллекторах замеряют термопарами. Производительность печи по природному газу 36000-38000 м³/ч» [4].

«Один из недостатков печи данной конструкции – невозможность отключения одной или нескольких реакционных труб при аварийном их состоянии без остановки всего агрегата» [4].

1.3.3 Вторичный риформинг

Вторичный риформинг - это еще одна важная стадия производства аммиака, развивающая процесс первичного риформинга, о котором упоминалось ранее.

В процессе вторичного риформинга частично переработанный синтез-газ из первичной установки подвергается дальнейшей обработке с целью увеличения соотношения водорода и азота, необходимого для производства аммиака. Основной целью вторичного риформинга является повышение содержания водорода в синтез-газе при одновременном снижении содержания монооксида углерода.

В этом процессе частично конвертированный синтез-газ смешивается с дополнительным паром и пропускается над другим катализатором, часто представляющим собой комбинацию никеля и рутения. Реакция вторичного риформинга протекает при несколько более низкой температуре по сравнению с первичным риформингом, обычно около 500-600°C.

Реакция вторичного риформинга также является эндотермической, т.е. требует подвода тепла. Как и в случае с первичным риформингом, тепло обычно выделяется за счет сжигания части синтез-газа в среде, богатой кислородом. Образующийся при этом горячий дымовой газ используется для

нагрева поступающего синтез-газа и пара в теплообменнике, что обеспечивает энергоэффективность.

После вторичного риформинга полученный синтез-газ проходит ряд каталитических реакций, включая конверсию со сдвигом и удаление углекислого газа, для подготовки к заключительному этапу синтеза аммиака.

«Шахтный реактор предназначен для проведения практически полной конверсии метана, оставшегося в газе после трубчатой печи, и введения в состав получаемого технологического газа необходимого количества азота. Он представляет собой вертикально расположенную металлическую обечайку из мелкоуглеродистой котельной стали. Верхняя часть аппарата служат основанием приваренного к нему корпуса смесительной камеры, нижняя заканчивается сферическим или коническим днищем. Внутри реактора футерован жароупорным бетоном» [5].

«Конвертируемый газ при 800 - 830°C поступает из трубчатых печей по футерованному газоходу (коллектору) в смесители шахтных реакторов для смешения с воздухом. Ввод газа осуществляется радиально. Ввод воздуха и дробление его на отдельные потоки в реакторе производится с помощью специальных распределителей. Реактор, имеет выносную горизонтальную камеру сжигания. Температура воздуха на входе в реактор 480-530°C. Во всех реакторах при смешивании потоков скорость истечение воздуха составляет 10-60 м/с. Более высокая температура горения –в нижней части смесителя. Тепловое напряжение в свободном объёме шахтного реактора (над катализатором) $(12,56-117,94) \cdot 10^6$ кДж/м³. Средняя температура парогазовой смеси над катализатором после реакции с кислородом воздуха 1200-1300°C» [5].

«Катализатор загружают в шахты реакторов через верхний разъём после демонтажа распределителя воздуха с помощью специального бункера. В агрегатах АМ-70 никелевый катализатор защищён сверху алюмохромовым катализатором, на который укладывают шестигранные корундовые плитки с отверстиями (центральные плитки отверстий не имеют). Сопротивление

всего слоя катализатора составляет не более $1,0 \cdot 10^6$ Па. Температура газа на выходе из слоя катализатора составляет при заданном количестве остаточного метана и расходе воздуха, определяемом стехиометрическим показателем конверсии, зависит от теплового баланса реактора. Это значит, что температура исходных потоков должна быть не ниже указанной в регламенте, а содержание метана (в сухом газе) на входе в реактор не должно превышать 8-10% (об). В противоположном случае температура газа на выходе будет снижаться, а концентрация остаточного метана возрастать» [5].

«Процесс в шахтном реакторе контролируют термопарами, установленным на выходе реакционных потоков, в слое катализатора и на выходе газа из реактора. Ниже приведены некоторые характеристики промышленных шахтных реакторов

Производительность, т/сут (по NH_3)	1360-1400
Рабочее давление, 10^5 Па	30-31
Объём катализатора, м^3	38
Объёмная скорость (по сухому газу на выходе), ч^{-1}	4000
Общая высота, м	20
Наружный диаметр, м	5,2

Тепло конвертированного газа используют для получения пара в котлах-утилизаторах, из которых конвертированный газ направляют на конверсию оксида углерода» [7].

«Бетонную футеровку шахтных реакторов наносят методом торкретирования (напыления) в 2-3 слоя или заливают в опалубку. Общая толщина футеровки достигает 270-350 мм. Днище шахты реакторов представляет собой сферическую или плоскую решётку (свод) из высокоглиноземистый фасонных кирпичей.» [7].

«Основное требование к химическому составу жароупорных бетонов, которыми футеруют работающие при повышенном давлении шахтные реакторы,-минимальное содержание диоксида кремния. Под давлением $30 \cdot 10^5$ Па и при высокой температуре диоксид кремния образует с водяным

паром летучие гидраты кремния, которые в дальнейшем оседают на теплообменных поверхностях котлов-утилизаторов и на катализаторе конверсии оксида углерода в виде твёрдого диоксида кремния, резко уходящая теплопередачу в котлах-утилизаторах и дезактивирую катализатор. Внутренний слой футеровки, контактирующий с парогазовой смесью, не должен содержать более 1-3% диоксида кремния» [5].

«Надёжная работа реактора (отсутствие байпасов конвертированного газа) во многом определяется качеством футеровки, поэтому к ней предъявляют повышенные требования, глубокие трещины приводят к опасным перегревам корпуса, поэтому в целях безопасности почти все промышленные корпуса снабжают наружной водяной рубашкой Шахтный реактор, не имеющие водяной рубашки, футеруют в два слоя и покрывают термочувствительной краской для обнаружения перегрева» [5].

1.4 Получение аммиака на крупнотоннажных производствах

«Очищенный от сернистых соединений природный газ выходит из аппаратов сероочистки с давлением примерно 39 кгс/см^2 и температурой $370\text{-}375^\circ\text{C}$, смешивается с водяным паром, имеющим давление 40 кгс/см^2 , температуру 380°C и поступает на подогрев в змеевик парогазовой смеси конвекционной зоны печи первичного риформинга, где подогревается примерно до 510°C и через распределительный коллектор поступает в 504 реакционных трубы первичного риформинга. В реакционных трубах первичного риформинга происходит конверсия природного газа, температура на выходе из труб составляет примерно 820°C в зависимости от типа катализатора и срока его работы» [5].

«Смесь частично конвертированного газа под давлением порядка 33 кгс/см^2 по передаточному коллектору поз.107-Дпоступает во вторичный риформинг поз.107-Д (рисунок 4). Паровоздушная смесь, подогретая до температуры 482°C , поступает во вторичный риформинг, проходя

специально сконструированный смеситель и далее в камеру сгорания, расположенную над слоем катализатора» [5].

«Выходящий из вторичного риформинга конвертированный газ с температурой 1002°C (1005°C в АМ-76) и остаточным содержанием метана 0,35% (в пересчете на сухой газ) проходит последовательно котлы-утилизаторы поз.101-СА/СВ и поз.102-С (рисунок 6). В котлах-утилизаторах генерируется пар давлением 105,5 кгс/см². За счет отдачи тепла конвертированный газ после котла поз. 102-С имеет температуру примерно 371°C (593°C максимальная на входе в поз. 102-С)» [4].

«Далее конвертированный газ в смеси с паром при температуре примерно 371°C подается вверх высокотемпературного реактора СО поз.104-ДА, проходит через слой катализатора, где оксид углерода реагирует с паром с образованием эквивалентных количеств водорода и диоксида углерода. Вследствие экзотермичности реакций газ выходит из реактора с температурой примерно 430°C, проходит котел-утилизатор поз.103-С, где в процессе получения пара давлением 105,5 кгс/см² охлаждается до 332°C. Конвертированный газ после котла поз.103-С проходит трубное пространство теплообменника поз.104-С, где происходит его дальнейшее охлаждение газом, поступающим в метанатор, с температурой 210-217°C подается в реактор низкотемпературной конверсии оксида углерода поз.104-ДВ (рисунок 6). Далее конвертированный газ направляется на моноэтаноламиновую очистку» [5].

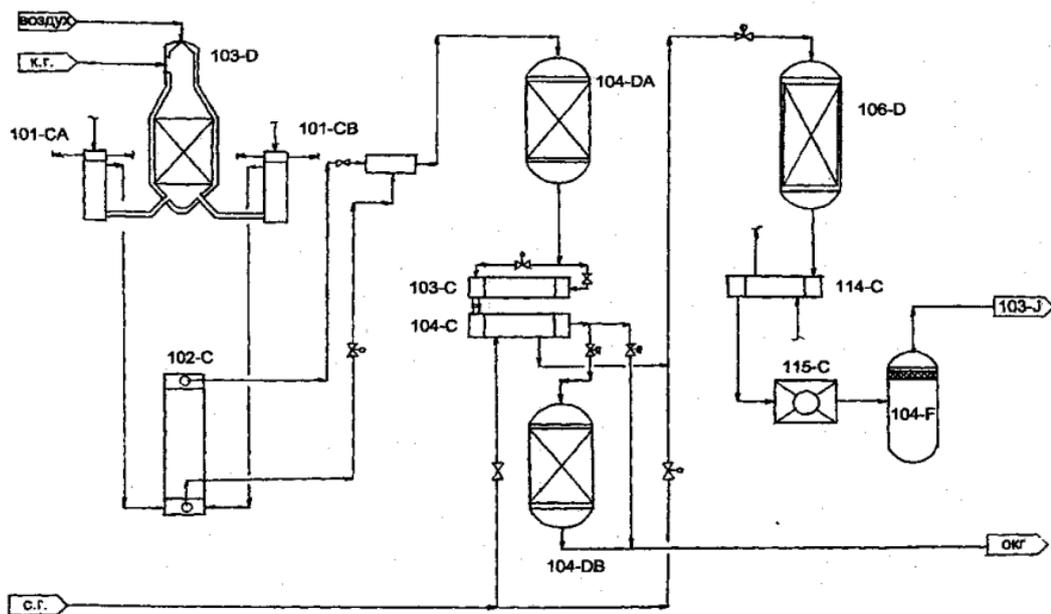


Рисунок 6 – Риформинг, конверсия СО и метанироваие

1.5 Патентные сведения о совершенствовании способа получения АВС

Современное развитие промышленности и технологий невозможно без постоянного совершенствования процессов и методов производства. В этой связи особую роль играют патентные сведения – документы, которые фиксируют новые изобретения, улучшения и инновационные решения. Одной из таких областей является получение азотоводородной смеси – важного компонента в промышленных процессах.

Азотоводородная смесь широко используется в различных отраслях, таких как химическая промышленность, электроника, медицина и другие. Поэтому поиск новых способов ее получения и улучшение уже существующих методик становится актуальной задачей для многих научных и инженерных групп. В данной статье мы рассмотрим патентные сведения о различных способах получения азотоводородной смеси, а также выявим основные направления ее совершенствования.

Такие патентные сведения представляют ценную информацию для специалистов в области химии и техники. Изучение уже существующих патентов позволяет определить преимущества и недостатки различных способов получения азотоводородной смеси, выделить основные тенденции в этой области и предложить новые решения, которые могут быть полезны для улучшения процессов производства. Более того, анализ патентных сведений может стать отправной точкой для проведения дальнейших исследований и разработок в данной области.

1.5.1 Патентные сведения о существующих способах получения азотоводородной смеси

Существует несколько патентных сведений о различных способах получения азотоводородной смеси. Одним из таких способов является процесс аммиачной синтеза, основанный на катализе. Этот процесс был разработан в начале XX века и до сих пор широко используется в промышленности для получения аммиака - основного компонента азотоводородной смеси.

Патентные сведения о процессе аммиачной синтеза подразумевают использование катализаторов, которые ускоряют химическую реакцию между азотом и водородом, приводя к образованию аммиака. Различные типы катализаторов могут быть использованы в этом процессе, включая железо, никель, рутений и другие металлы или их соединения.

Еще одним патентным способом получения азотоводородной смеси является электролиз воды. В этом процессе электрический ток пропускается через воду, вызывая ее распад на кислород и водород. Полученный в результате газовый водород может быть использован для смешивания с азотом, образуя азотоводородную смесь.

Другой способ получения азотоводородной смеси, который был описан в патентных документах, основан на использовании криогенного разделения воздуха. В этом процессе удаляется кислород из воздуха при низких

температурах и высоком давлении, что приводит к образованию азотоводородной смеси.

Кроме того, были разработаны и другие способы получения азотоводородной смеси, которые также защищены патентами. Некоторые из них включают регенерацию отработанных газов или использование мембранного разделения для получения требуемого состава газовой смеси.

Важно отметить, что каждый из этих способов имеет свои преимущества и ограничения. Например, процесс аммиачной синтеза является эффективным и широко используется в промышленности, однако он требует больших энергозатрат. С другой стороны, электролиз воды может быть более энергоэффективным, но требует наличия источника электричества. Криогенное разделение воздуха также требует специального оборудования и высоких затрат.

В целом, патентные сведения о существующих способах получения азотоводородной смеси предоставляют различные варианты для выбора оптимального метода производства в зависимости от конкретных потребностей и условий производства. Эти патентные сведения обеспечивают инновационную основу для дальнейшего развития и улучшения технологий получения азотоводородной смеси.

1.5.2 Инновационные разработки в области совершенствования способа получения АВС

В последние годы наблюдается активное развитие в области совершенствования способа получения азотоводородной смеси. Новые инновационные разработки позволяют повысить эффективность процесса и улучшить качество получаемой смеси.

Одним из перспективных направлений в данной области является использование каталитических систем для получения азотоводородной смеси. Каталитический метод основан на применении специальных катализаторов, которые активно участвуют в реакциях превращения начальных компонентов в конечную продукцию. Одним из примеров таких

катализаторов является платина, который позволяет значительно ускорить процесс реакции.

Кроме того, исследуется возможность применения новых материалов и технологий для оптимизации способа получения азотоводородной смеси. Например, использование мембранного разделения может помочь улучшить отделение азота от водорода и повысить чистоту конечного продукта. Также изучается возможность применения электрокатализа, который позволяет проводить реакцию с большей эффективностью и без использования традиционных каталитических систем.

Одной из важных задач при совершенствовании способа получения азотоводородной смеси является улучшение экологической безопасности процесса. Новые разработки направлены на минимизацию выбросов вредных веществ и снижение потребления энергии. Например, использование энергосберегающих технологий позволяет значительно уменьшить затраты на процесс получения азотоводородной смеси.

Одной из новых и перспективных разработок в области совершенствования способа получения азотоводородной смеси является применение наночастиц катализаторов. Наночастицы имеют большую поверхность активности, что позволяет увеличить скорость реакции и повысить конверсию начальных компонентов. Кроме того, использование наночастиц позволяет улучшить равномерное распределение катализатора и предотвратить его деактивацию.

Таким образом, современные инновационные разработки в области совершенствования процессов получения азотно-водородных смесей открыли новые возможности для улучшения технологического процесса и повышения качества конечного продукта. Использование новых каталитических систем, материалов и технологий, а также наночастичных катализаторов позволит обеспечить более эффективный и экологически чистый процесс производства азотно-водородных смесей. Эти инновации имеют большой потенциал для химических, нефтехимических и других

промышленных предприятий, нуждающихся в использовании азотно-водородных смесей.

1.5.3 Перспективы использования патентных решений для улучшения производства азотоводородной смеси

В настоящее время получение азотно-водородных смесей является важным процессом во многих отраслях промышленности, в том числе в химической и нефтяной. Существует несколько методов получения азотно-водородных смесей, некоторые из которых имеют определенные ограничения и недостатки. Поэтому разработка новых методов и технологий является актуальной задачей.

Институт азота провел ряд исследований, направленных на совершенствование методов получения азотно-водородных смесей. В результате этих исследований были получены патентные данные на методы получения азотно-водородных сплавов. В данном подразделе рассматривается возможность использования этих патентных решений для совершенствования производства азотно-водородных сплавов.

Одним из основных преимуществ нового метода является его эффективность. Метод позволил добиться более высокого содержания азота и водорода в получаемой смеси, что повысило производительность и снизило затраты на производство. Кроме того, энергозатраты при использовании нового метода ниже, чем при использовании традиционных методов получения азотно-водородных смесей.

Еще одним важным преимуществом нового процесса является его экологичность. Он не приводит к образованию вредных выбросов, таких как оксиды азота и серы, что способствует сохранению окружающей среды и здоровья работников. Это делает процесс привлекательным для компаний, придерживающихся принципов устойчивого развития и экологических стандартов.

Кроме того, получение азотно-водородных смесей - новый метод, имеющий большой потенциал для применения в различных отраслях

промышленности. Например, он может быть использован в химической промышленности для получения аммиака и других продуктов на его основе. Он также может быть использован в нефтегазовой промышленности для удаления примесей из нефти и газа и повышения качества получаемого топлива.

Однако, несмотря на преимущества нового метода получения азотно-водородных смесей, могут возникнуть препятствия для его более широкого применения. Во-первых, модернизация существующих производственных линий может оказаться дорогостоящей и потребовать значительных инвестиций. Кроме того, необходимы дальнейшие исследования и испытания для подтверждения эффективности нового метода на практике.

В заключение можно сказать, что патентные решения о совершенствовании способа получения азотоводородной смеси имеют большой потенциал для улучшения производства данной смеси. Они обладают рядом преимуществ, таких как высокая эффективность и экологическая безопасность. Однако внедрение нового метода может столкнуться с определенными сложностями. Поэтому для успешного использования данных патентных решений необходимы дополнительные исследования, инвестиции и модернизация производственных линий.

1.5.4 Патентный поиск

«Аммиак NH_3 является важнейшим химическим продуктом, наиболее крупными потребителями которого являются: промышленность минеральных удобрений, взрывчатых и горючих веществ, химических волокон, пластических масс и другие» [11].

Синтез-газ аммиака обычно получают, подвергая углеводородное сырье, обычно природный газ и/или высшие углеводороды, эндотермическим реакциям парового риформинга в трубчатом первичном паровом риформере при контакте с катализатором парового риформинга. Газ первичного риформинга затем подается во вторичный адиабатический паровой риформинг, где часть водорода, образовавшегося при первичном паровом

риформинге, и остаточные количества углеводородов в газе от первичного парового риформинга частично окисляются воздухом и паром и впоследствии подвергаются риформингу в присутствии вторичный катализатор риформинга. Из установки вторичного риформинга отводят сырой синтез-газ, содержащий водород, окись углерода и диоксид углерода, образовавшиеся в ходе реакции сырья в вышеуказанных реакциях парового риформинга, и азот, введенный в газ посредством добавления воздуха на стадии вторичного риформинга.

Недостатком процесса первичного и вторичного риформинга является относительно высокий расход углеводородного сырья и топлива для использования при нагревании эндотермического первичного парового риформинга в огневой установке первичного парового риформинга и, следовательно, большие выбросы CO_2 в дымовые газы от горелок, используемых для нагревания . реформатор. Продукт CO_2 можно улавливать из технологического процесса и использовать для последующих процессов, таких как производство мочевины или повышение нефтеотдачи.

Однако первичный и вторичный паровой риформинг по-прежнему часто применяется в промышленности, особенно на существующих установках риформинга для производства синтез-газа аммиака.

Вторичный паровой риформинг включает частичное окисление с использованием кислородсодержащей атмосферы исходного газа первичного риформинга до CO , CO_2 , H_2 , H_2O и оставшегося углеводорода и последующий паровой риформинг углеводорода с образованием сырого синтез-газа.

В последнее время для получения синтез-газа аммиака, по крайней мере, в патентной литературе предусматривается сочетание электролиза воды для получения водорода и разделения воздуха для получения азота. Полученные таким образом водород и азот объединяются в стехиометрических соотношениях с образованием синтез-газа для производства аммиака. Однако недостатком комбинации электролиза и разделения воздуха является то, что как при электролизе, так и при

разделении воздуха в качестве побочного продукта образуется кислород, который бесполезен в синтезе аммиака и может рассматриваться как потеря энергии.

Как правило, существующие промышленные установки по производству синтез-газа аммиака, так называемая передняя часть установки по производству аммиака, включают, как уже упоминалось выше, установку первичного парового риформинга с обжигом, установку вторичного парового риформинга с горелкой на стороне входа газа и слой катализатора парового риформинга на газовой стороне. сторона выхода. Горелка обычно работает на воздухе.

Неочищенный синтез-газ аммиака, отведенный из установки вторичного парового риформинга, впоследствии обрабатывается в установке конверсии водяного газа для производства дополнительного водорода и конверсии монооксида углерода в диоксид углерода посредством известной реакции конверсии водяного газа.

«Диоксид углерода, содержащийся в сдвинутом синтез-газе аммиака, затем удаляется в процессе удаления диоксида углерода. Остающиеся количества диоксида углерода и/или монооксида углерода в синтез-газе аммиака, образующегося в процессе удаления диоксида углерода, удаляются путем метанирования в химической реакции, которая превращает оксид углерода и/или диоксид углерода в метан. Подготовленный таким образом синтез-газ аммиака вводят в компрессор газа-дополнителя аммиака и направляют в установку производства аммиака» [13].

«Процесс получения аммиака является многостадийным. Термодинамический анализ производства аммиака показывает, что наибольшие потери энергии, - 48 %, наблюдаются на стадии двухступенчатой конверсии природного газа. К основным составляющим потерь энергии в трубчатой печи относятся:

– потери при горении метана в межтрубном пространстве трубчатой печи;

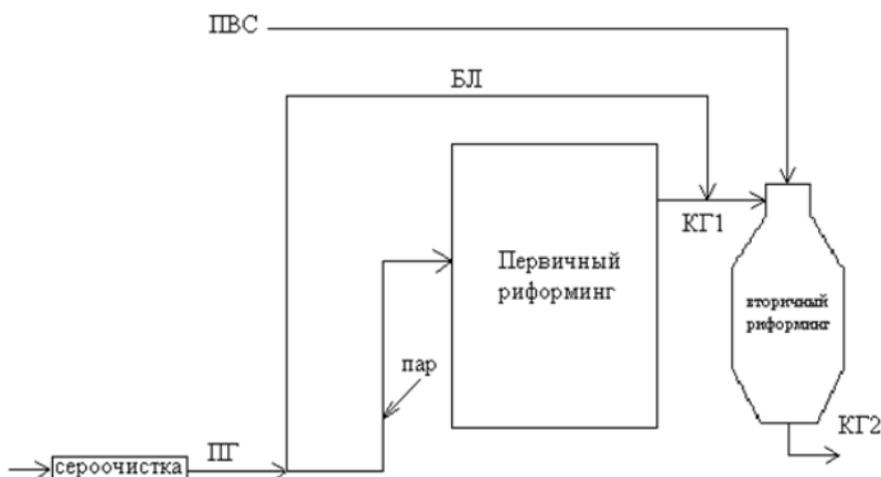
- потери при передаче теплоты через стенки реакционных труб;
- потери в процессе конверсии метана, осуществляемой в реакционных трубах;
- потери на смешение метана и водяного пара перед конверсией;
- потери на смешение метана и воздуха на входе в камеру сгорания (межтрубное пространство трубчатой печи). Основная составляющая потери энергии в шахтном реакторе – потери на смешение потоков в головной части реактора» [15].

«Разработан способ проведения двухступенчатой конверсии природного газа с байпасной подачей части природного газа, прошедшего сероочистку в шахтный реактор (вторичный риформинг). Результаты расчетов показали, что на первой ступени конверсии природного газа агрегата синтеза аммиака соотношение пар:газ можно снизить до 3,3:1, сокращая при этом расход природного газа на 5% об., добавлением его на вторичный риформинг» [14].

«Целью изобретения является экономия энергосырьевых ресурсов. Поставленная цель достигается тем, что 20 % природного газа, прошедшего сероочистку будет подаваться по байпасной линии в шахтный реактор, разгружая при этом первичный риформинг. Причем, природный газ, подаваемый по байпасной линии будет делиться на два потока. Первый поток составляет 65 % от природного газа байпасной линии, и будет подаваться в смеситель шахтного реактора для сжигания в гомогенной зоне (для поддержания необходимой температуры конвертированного газа в слое катализатора 1200-1300 0С). Второй поток, смешиваясь с конвертированным газом первичного риформинга, проходит через слой катализатора с образованием водорода. При этом содержание природного газа в КГ (конвертированный газ) не будет превышать 0,3 %» [14].

Анализ показал, что качество катализатора, имеющегося в шахтном реакторе, достаточно для поддержания предлагаемого режима. Расход технологического пара может быть снижен на 10% за счет уменьшения

подачи природного газа на первичный риформинг на 5% и перевода его на вторичный риформинг при снижении соотношения пар/природный газ до 3,3:1 и сохранении той же производительности. Схема описанного метода приведена на рисунке 7.



ПГ-природный газ; ПВС-паровоздушная смесь; БЛ-Байпасная линия; КГ1-конвертированный газ первичного риформинга; КГ2-конвертированный газ вторичного риформинга

Рисунок 7 – Принципиальная схема способа получения аммиака

На стадии вторичного риформинга необходимо применять устойчивый и активный катализатор. Такие катализаторы выпускаются как в СНГ, так и ведущими зарубежными фирмами, например, «Topsoe» и «ICI».

Зарубежными технологическими решениями оптимизации получения азотводородной смеси являются:

1) «Наличие предриформинга (Haldor Topsoe). Процесс проводится в адиабатическом реакторе со стационарным слоем катализатора, который устанавливается до печи первичного риформинга. В реакторе предриформинга все высшие углеводороды полностью превращаются в смесь оксида углерода, водорода и метана. Предриформинг позволяет снизить соотношение пар/газ, улучшить показатели сероочистки, достичь

экономии топлива на 5-10% и повысить мощность собственно риформинга на 15-25%» [30].

2) «Комбинированный риформинг природного газа. Комбинированный риформинг природного газа включает трубчатую печь (отсутствует вспомогательный котел) в комбинации с трубчатым реактором рекуперативного риформинга и реактором вторичного риформинга. Комбинированная система риформинга позволяет изменять соотношение между потреблением природного газа и электроэнергии, экспортом и импортом пара, оставляя при этом суммарное потребление энергии на тонну аммиака, потери тепла и выбросы в окружающую среду минимальными» [31].

3) «Подача избыточного количества воздуха на вторичный риформинг и более мягкие условия первичного риформинга (фирма “ICI”, процесс AMV). Парогазовая конверсия проводится не до 8-10% содержания метана, а гораздо выше, что дает возможность экономить топливо для обогрева печи. Для обеспечения конверсии большего количества метана во вторичном риформинге, в реактор подается дополнительное количество воздуха. Избыточный азот удаляется вместе с инертными примесями в криогенной системе. Уровень инертных в контуре синтеза гораздо ниже, чем в обычной схеме, и продувочный газ снова циркулирует в криогенной системе» [17].

«Агрегаты ICI (AMV Process) отличаются следующими особенностями:

- подача избыточного (на 20%) количества воздуха во вторичный риформинг и более мягкие условия первичного риформинга;
- низкое давление синтеза (80-110 атм);
- рекуперация водорода из продувочных газов при давлении синтеза;
- экономия энергии (6.8-6.9 Гкал/т)» [17].

4) «Замена трубчатой печи на первой стадии на риформинг-установку с газовым обогревом (фирма ICI, LCA Process). Основные особенности процесса:

- первичный риформинг без огневого подогрева;
- большой избыток воздуха во вторичном риформинге;
- соотношение пар:газ=2.5;
- конверсия CO в одну стадию;
- выделение N₂, Ar, CO₂ методом КЦА;
- давление синтеза - 80 атм.

5) Использование катализатора с не микропористым основанием для производства синтез-газа» [37].

1.6 Анализ путей совершенствования способа получения ABC

В настоящее время паровая конверсия метана является основным промышленным методом получения водорода и технических газов для синтеза аммиака и спиртов.

«На современных крупнотоннажных агрегатах синтеза аммиака конверсию метана проводят в две стадии. На первой стадии в печи первичного риформинга при давлении 4Мпа проводят первую конверсию природного газа, процесс протекает на никелевом катализаторе в реакционных трубах, обогреваемых пламенем сжигаемого в потолочных горелках природного газа» [18].

Процесс идёт по следующим реакциям:



«Из трубчатой печи конвертированный газ при температуре 780-820°С. С содержанием остаточного метана 9-11% об. Сухого газа и давлением 3Мпа поступает в шахтный реактор вторичного риформинга, который предназначен для проведения доконверсии остаточного метана и введение необходимого количества азота в состав получаемого технологического газа.

Для этого в шахтный реактор вводят воздух, количество которого определяется отношением $(CO+H_2):N_2 = 3,05=3,0$ » [18].

С вводом воздуха, в гомогенной зоне реактора часть водорода, образовавшегося на первой стадии, реагирует с кислородом по реакции:



Образуя при этом необходимое количество тепловой энергии для проведения эндотермической реакции.

«Температура технологического воздуха, вводимого в реактор, 480 - 530°C, а температура парогазовой смеси перед катализатором, в результате проведения реакции достигает 1200 - 1300°C. Содержание остаточного метана в конвертированном газе на выходе из реактора не должно превышать 0,5% об» [13].

«Двухступенчатая паровоздушная конверсия метана требует больших энергозатрат. Расчёты показывают, что на нагрев конвертируемого газа расходуется примерно 40% газа от общего потребления Жёсткая связь между первичным и вторичным риформингом по остаточному метану затрудняет задачу энергетической оптимизации процесса и не позволяет моделировать стадии отдельно с широким варьированием параметров» [16].

«Одним из путей ликвидации указанной связи является введение байпасной линии для подачи части, прошедшего сероочистку, природного газа непосредственно на вторичный риформинг, что позволит, по предварительным оценкам существенно снизить расход пара, идущего разбавлением сходного газа» [17].

«Однако, байпасная подача природного газа на вторичный риформинг может привести к тому, что содержание метана в конвертированном газе будет превышать требуемое технологическим регламентом поэтому встаёт вопрос об оптимальном расходе байпасируемого газа» [6].

1.6.1 Увеличение производительности агрегата путем внедрения комбинированного реактора

«Отличительной чертой новых схем также является возможность проведения конверсии в более мягких условиях с передачей части нагрузки по метану в шахтный реактор вторичного риформинга. В подобных схемах двухступенчатой паровоздушной конверсии природного газа благодаря перераспределению нагрузки между стадиями достигается значительная экономия пара, расходуемого на технологию» [7].

«В существующих в настоящее время крупнотоннажных агрегатах синтеза аммиака процесс двухступенчатой паровоздушной конверсии природного газа протекает традиционным способом с жесткой связью между стадиями. Соотношение пар:газ в исходной смеси в этих агрегатах равно 3,5. Наиболее несовершенной стадией такой схемы является конверсия природного газа, на долю которой приходится до 50% общих энергетических затрат. Однако, наличие жесткой связи между остаточным содержанием метана в конвертированном газе на первичном и вторичном риформинге не позволяет оптимизировать процесс» [7].

«Одним из путей ликвидации указанной связи является введение байпасной подачи природного газа в шахтный реактор, благодаря чему обеспечивается более эффективное использование возможностей вторичного риформинга» [7].

«Авторы разработали равновесную модель процесса и кинетическую модель шахтного реактора, позволяющие проанализировать возможность и объемы байпасной подачи природного газа на вторичный риформинг, а также определить их влияние на основные технико-экономические показатели процесса. Результаты расчетов показали, что на первой ступени конверсии природного газа агрегата синтеза аммиака соотношение пар:газ можно снизить до 3,3:1, сокращая при этом расход природного газа на 5% об., добавлением его на вторичный риформинг» [9].

Анализ работы вторичного риформинга включал оценку возможностей существующего слоя катализатора по превращению избытка метана в реакционной смеси с сохранением при этом требований технологического регламента по конвертированному газу на выходе из реактора.

«Анализ показал, что существующей массы катализатора в шахтном реакторе вполне достаточно для поддержания предлагаемого режима. Байпасную линию целесообразнее всего монтировать на газопроводе природного газа, прошедшего сероочистку, и подводить к подогревателю парогазовой смеси, расположенному в конвекционной зоне трубчатой печи, часть которой высвобождается для прохода байпасного природного газа. Далее обводную линию желательно направить к газоходу конвертированного газа, поступающего с первичного риформинга. Для защиты подогревателя в случае аварийной остановки предусматривается подача пара с соотношением пар:газ равным 1:1» [9].

«Сокращение подачи природного газа на 5% на первичный риформинг с направлением его непосредственно на вторичный риформинг в совокупности со снижением соотношения пар:газ 3,3:1 при той же производительности позволит снизить расход пара на технологию на 10%. На стадии вторичного риформинга необходимо применять устойчивый и активный катализатор. Такие катализаторы выпускаются как в СНГ, так и ведущими зарубежными фирмами, например, «Topsoe» и «ICI» » [16].

«Однако для наращивания мощности на существующем оборудовании необходимо не только повышение активности катализатора: очень важным моментом является снижение гидравлического сопротивления контактного слоя. Повышение стабильности катализатора, а следовательно, увеличение срока его службы дают положительные результаты на каждой стадии каталитического процесса» [19].

Двухстадийный процесс пароуглеводородной (трубчатой) и газовой (шахтной) конверсии углеводородов связаны жестким материально-тепловым балансом, согласно которому в газе после шахтной

конверсии концентрация остаточного метана не должна превышать 0,3% при соотношении:

$$(n_{\text{CO}}+n_{\text{H}_2})/n_{\text{H}_2}=3,075 \quad (20)$$

Определение равновесного состава реакционной смеси после первой стадии основано на использовании известной схемы парогазовой конверсии.

«Вторая стадия является частным случаем парокислородной конверсии углеводородов. Для достижения большей надежности (продолжительности эксплуатации) реактора первой стадии (трубчатой печи), уменьшения содержания оксидов азота в дымовых газах и обеспечения возможности (в будущем) использования тепла атомных реакторов целесообразно снизить температуру на этой стадии и применить обогащенный кислородом воздух на второй стадии для сохранения в конечном составе реакционной смеси соотношения (20)» [9].

«Использование тепла атомных реакторов заманчивая идея. Однако, в этом случае необходимо помнить о большой опасности, которую таят в себе атомные реакторы, особенно при нарушениях режима эксплуатации. Сама по себе идея имеет право на жизнь, но практическая реализация требует многих проработок создания совершенных систем защиты и управления, создания совершенно новых подходов к подготовке технологического персонала, особенно психологической устойчивости человека в экстремальных ситуациях, разработке методов и принятия правильных решений и т.д.» [9].

«При понижении температуры первой стадии увеличивается равновесная концентрация метана и соответственно возрастает количество непрореагировавшего водяного пара. В этом случае параллельно с понижением температуры целесообразно уменьшить исходное соотношение пар:углерод, что может привести к снижению общего расхода углеводорода. Однако эта операция сопровождается необходимостью ввода обогащенного кислородом воздуха на вторую стадию процесса, т.е. расходом концентрированного кислорода и другими энергетическими затратами. Поэтому необходимо оценивать результаты применения этих двух

параметров (температуры первой стадии и соотношения пар:углерод), по сравнению с эталоном - классическим процессом парового риформинга под давлением 3,0 МПа» [9].

«Углеводородные эквиваленты в м³ (при нормальных условиях) при эталонном риформинге метана, этана, н-бутана и н-гексана, соответственно, равны 509,6 CH₄; 287,9 C₂H₆; 157,5 н-C₄H₁₀; 108,7 н-C₆H₁₄. В эти значения не входят результаты использования физического тепла газов в технологической схеме. Эталонный углеродный эквивалент метана в пересчете на одну тонну аммиака составляет 1150 м³ CH₄. Эта величина достаточно удовлетворительно согласуется со значением углеводородных эквивалентов аммиачных агрегатов, которые находятся в интервале 1100,1200 м³ CH₄» [9].

«Для обеспечения большей надежности эксплуатации трубчатого реактора при паровом риформинге метана можно снизить температуру первой стадии до 600°С. В этом случае сохранение эталонного углеводородного эквивалента достигается при уменьшении соотношения пар:углерод до 2,6. При использовании обогащенного кислородом воздуха не исключена возможность при температуре 600°С снижения отношения пар:углерод ~ до 2,0, что приведет к уменьшению углеводородного эквивалента до 22 м³ метана по сравнению с эталоном. Исключает образование свободного углерода при паровом риформинге метана, этана, н-бутана и н-гексана под давлением 3,0 МПа в области температур первой стадии 400,800°С и в интервале отношений пар:углерод = 2:4» [9].

«При температуре 400°С эталонному эквиваленту соответствует отношение пар:углерод равное двум. В этом случае нецелесообразно использовать трубчатый реактор, отсюда возникают следующие два варианта. С учетом того, что при температуре 400°С паровой риформинг высших углеводородов сопровождается экзотермическим тепловым эффектом, можно осуществить двухстадийный процесс, в котором первая стадия будет включать реакцию метанирования, а вторая - каталитическую

конверсию метана с обогащенным воздухом в шахтном реакторе. При наличии селективного и активного катализатора метанирования такой двухстадийный процесс будет иметь более простое аппаратное оформление по сравнению с классическим паровым риформингом углеводородов» [9].

«Второй вариант связан с предварительной разработкой устойчивого и активного катализатора парокислородной конверсии высших углеводородов и представляет собой одностадийную конверсию последних в шахтном реакторе, например н-гексана, обогащенным до 44,2% O₂ воздуха. Указанные два варианта могут быть рассмотрены на двухстадийную и одностадийную конверсию нефти и пропан-бутановой фракции.

Экономическую эффективность модифицированного парового риформинга углеводородов и двух вариантов их конверсии с использованием обогащенного кислородом воздуха можно оценить только при расчете всех стадий энерготехнологической схемы» [9].

«Разработка и внедрение энергосберегающих технологических схем синтеза аммиака приобрела в последнее время широкое распространение. Современные схемы (Uhde, Kellogg) характеризуются эффективным использованием физического тепла газа на различном его температурном уровне. В технологических схемах широко принят двухстадийный паровой риформинг природного газа. Для уменьшения расхода топливной составляющей осуществляют нагрев воздуха (в данной главе мы приводили проект Uhde), поступающего на сжигание. Согласно проектам некоторых фирм, температуру первой стадии парового риформинга снижают до 700°C, поддерживая при этом отношение пар:углерод равным 3» [9].

В связи с возросшим содержанием метана на вторую стадию процесса подают избыток воздуха по сравнению со стехиометрическим соотношением:



«Существенные резервы повышения производительности по АВС заключаются в создании в шахтном реакторе комбинированного процесса конверсии метана :- гомогенно-термического, кислородного крекинга метана в верхней зоне реактора и каталитической конверсии остаточного метана в нижней зоне. Это позволит довести производительность действующего агрегата по синтезу АВС до уровня, обеспечивающего получение 2.0 тыс. т. аммиака в сутки вместо существующих 1360 и 1800 (по Лебедеву и Щукину). Разработка данного варианта представлена ниже» [9].

1.7 Оптимизация стадии риформинга крупнотоннажного производства аммиака

Риформинг - одна из ключевых стадий производства аммиака, которая позволяет повысить эффективность процесса и снизить затраты на производство. Оптимизация этой стадии является актуальной задачей для крупнотоннажных предприятий, стремящихся улучшить конкурентоспособность своей продукции.

Стадия риформинга представляет собой процесс превращения метана или других углеводородов в синтез-газ, который затем используется для получения аммиака. Эта стадия требует высокотехнологичного оборудования и оптимальных условий работы, чтобы обеспечить высокую эффективность и надежную работу. Ключевые факторы оптимизации включают выбор катализаторов, регулирование температурного режима и контроль параметров процесса.

Оптимизация стадии риформинга крупнотоннажного производства аммиака является важным и сложным этапом процесса получения данного химического вещества. Риформинг представляет собой химическую реакцию, при которой превращается природный газ (главным образом метан) в синтез-газ, состоящий из водорода и оксида углерода. Этот синтез-газ затем используется в процессе получения аммиака.

Стадия риформинга имеет огромное значение для эффективности всего процесса производства аммиака. Она определяет количество и качество синтез-газа, который будет использоваться дальше. Поэтому оптимизация этой стадии является ключевым фактором для повышения эффективности производства и снижения затрат.

Существует несколько методов оптимизации стадии риформинга. Один из них - это улучшение технологических параметров самого реформера, таких как давление, температура, соотношение компонентов и скорость потока газов. Например, повышение давления позволяет увеличить выход синтез-газа и улучшить его качество. Также важным параметром является температура, которая определяет скорость протекания реакции и распределение продуктов. Правильное соотношение компонентов и оптимальная скорость потока газов также способствуют улучшению процесса риформинга.

Другой метод оптимизации стадии риформинга - это использование катализаторов. Катализаторы помогают ускорить химическую реакцию, снизить температуру ее протекания и повысить выход нужных продуктов. Существует несколько типов катализаторов, включая никелевые, платиновые и родиевые. Выбор катализатора зависит от конкретных условий производства аммиака.

Кроме того, для оптимизации стадии риформинга можно использовать различные системы контроля и автоматизации процесса. Это позволяет более точно контролировать параметры реакции и быстро реагировать на изменения условий работы оборудования.

В заключение, оптимизация стадии риформинга крупнотоннажного производства аммиака является важным фактором для повышения эффективности и снижения затрат. Улучшение технологических параметров, использование катализаторов и систем контроля и автоматизации позволяют достичь лучших результатов. Это способствует повышению

производительности предприятий и улучшению качества производимого аммиака.

1.7.1 Анализ текущих методов оптимизации стадии риформинга

Анализ существующих методов оптимизации стадии конверсии будет играть важную роль в совершенствовании процесса производства аммиака. В данном разделе рассматриваются основные методы и технологии, используемые для оптимизации этой стадии.

Одним из наиболее распространенных методов оптимизации стадии риформинга является использование катализаторов. Катализаторы позволяют увеличить скорость химической реакции и снизить энергопотребление на стадии производства аммиака. Катализаторы обеспечивают более эффективное использование сырья и снижают образование побочных продуктов, таких как монооксид углерода. Существует широкий спектр катализаторов, которые могут быть использованы в различных типах риформинга, например никелевые, платиновые или их комбинация.

Еще одним способом оптимизации процесса риформинга является использование высокотемпературного пара. Высокотемпературный пар может быть использован для повышения конверсии и производительности углеводородных топлив. При этом снижается потребность в газе-носителе и повышается энергоэффективность процесса. Однако использование высокотемпературного пара требует надежной системы охлаждения и контроля температуры, чтобы избежать возможных проблем, связанных с высокими температурами.

Оптимизация стадии риформинга возможна также за счет совершенствования процессов теплообмена. Для этого могут быть разработаны более эффективные теплообменники или перепроектированы существующие системы. Совершенствование процессов теплообмена позволит повысить энергоэффективность и снизить себестоимость производства аммиака.

Другим методом оптимизации стадии риформинга является использование многотрубной реакторной системы. Многотрубные системы позволяют проводить несколько параллельных реакций, что повышает общую производительность и сокращает время работы. Кроме того, такие системы более гибкие и могут быть легко адаптированы к различным условиям производства.

Таким образом, оптимизация стадии риформинга необходима для повышения эффективности и экономичности процесса при крупномасштабном производстве аммиака. Анализ существующих методов оптимизации, таких как использование катализаторов, применение высокотемпературного пара, улучшение процессов теплообмена и использование многотрубных реакторных систем, поможет снизить энергозатраты и повысить эффективность. Эти методы станут основой для будущих исследований и разработок в области оптимизации риформинга.

1.7.2 Инновационные подходы к оптимизации риформинга аммиака

Оптимизация стадии конверсии при крупнотоннажном производстве аммиака является важным аспектом повышения эффективности процесса и экологической устойчивости. В последние годы достигнут значительный прогресс в разработке инновационных методов оптимизации этой стадии с целью повышения производительности и снижения воздействия на окружающую среду.

Одним из таких инновационных подходов является использование новых катализаторов. Традиционно для риформинга используются металлические катализаторы, такие как никель или платина. Однако с появлением новых материалов, таких как редкоземельные металлы или композиты, активность и стабильность катализаторов были повышены. Использование этих новых материалов позволяет увеличить скорость реакции и уменьшить количество используемого катализатора, что снижает затраты на его приобретение и восстановление.

Другим инновационным подходом является использование различных технологий управления тепловыделением. Традиционно для риформинга используются трубчатые реакторы, в которых тепло равномерно распределяется по катализатору. Однако новый подход предполагает использование нескольких реакторов с различными температурами и давлениями для более эффективного управления процессом риформинга. Это позволяет повысить конверсию газа и уменьшить количество нежелательных побочных продуктов.

Инновации можно найти и в материалах катализаторов, используемых на стадии конверсии аммиака. Площадь поверхности ядра катализатора может быть увеличена с помощью нанотехнологий и добавления пористых материалов. Катализаторы с большей площадью поверхности обеспечивают более эффективное протекание реакции и повышают степень конверсии газа.

Инновационные подходы к оптимизации конверсии аммиака включают использование новых систем контроля и автоматизации. Современные технологии позволяют осуществлять непрерывный мониторинг всех параметров процесса, что обеспечивает более точное управление и быстрое реагирование на изменение условий.

Инновационные методы оптимизации конверсии аммиака имеют большой потенциал для повышения эффективности процесса и экологической устойчивости. Применение этих методов позволяет снизить затраты на производство аммиака, улучшить его качество и уменьшить воздействие на окружающую среду. Однако для полной оценки преимуществ этих инноваций и разработки оптимальных методов их внедрения на производственных площадках необходимы дальнейшие исследования и испытания.

1.7.3 Практические рекомендации по оптимизации стадии риформинга

Оптимизация стадии риформинга является важной частью процесса производства аммиака. В данном разделе приведены практические

рекомендации по оптимизации этой стадии для повышения эффективности и рентабельности процесса.

1. Выбор катализатора: Одним из наиболее важных факторов, влияющих на эффективность стадии риформинга, является выбор подходящего катализатора. Рекомендуется использовать никель-алюминиевые катализаторы с высокой активностью и стабильностью.

2. Регулярное обслуживание и очистка катализатора: Для поддержания оптимальных характеристик катализатора необходимо регулярно проводить техническое обслуживание и очистку катализаторной суспензии. Это позволит сохранить активность катализатора и продлить срок его службы.

3. температурный контроль: Температурный контроль играет важную роль в оптимизации стадии риформинга. Необходимо стремиться найти оптимальную рабочую температуру, обеспечивающую максимальную эффективность процесса.

4. Контроль соотношения пар/воздух: Оптимальное соотношение пар/воздух также влияет на эффективность стадии риформинга. Рекомендуется выбирать оптимальное соотношение в зависимости от требуемого производства аммиака.

5. Непрерывный мониторинг газовой смеси позволяет быстро реагировать на изменения и при необходимости корректировать процесс. Это позволяет избежать нежелательных отклонений и повысить качество продукции.

Использование теплообменников: Теплообменники помогают оптимизировать использование тепла на стадии риформинга. Рекомендуется использовать эффективные теплообменники для снижения потерь тепла и повышения энергоэффективности процесса.

7. Контроль давления. Давление должно быть оптимизировано для обеспечения стабильных рабочих условий и минимизации потерь.

8. Использование передовых технологий, таких как автоматическое управление процессом и интеллектуальные системы управления, позволяет повысить эффективность и надежность стадии риформинга.

Оптимизация стадии риформинга является важным шагом для повышения эффективности процесса производства аммиака. Приведенные практические рекомендации помогут повысить производительность и энергоэффективность.

1.7.4 Перспективы развития оптимизации риформинга крупнотоннажного производства аммиака

Массовое производство аммиака - одна из важнейших химических отраслей современной мировой промышленности. Аммиак широко используется в сельском хозяйстве, производстве удобрений, нефтепереработке и других отраслях промышленности. Оптимизация стадии риформинга в процессе производства аммиака необходима для повышения производительности и снижения затрат.

Перспективным направлением оптимизации процесса риформинга является использование новых катализаторов. Современные технологии позволили разработать более активные и стабильные катализаторы, обеспечивающие более высокую конверсию и селективность продуктов. Например, использование никелевых и платиновых катализаторов позволяет значительно увеличить скорость реакции и выход целевых продуктов.

Другим перспективным направлением оптимизации является разработка новых методов управления процессом риформинга. Традиционно процессы риформинга проводятся при постоянных давлении и температуре, что не всегда эффективно с точки зрения расхода сырья и энергии. Введение переменных параметров, таких как давление и температура, позволяет значительно повысить эффективность реакции и снизить производственные затраты.

Следует отметить, что для совершенствования процесса риформинга также могут быть использованы современные методы моделирования и оптимизации. Моделирование позволяет находить оптимальные рабочие условия и прогнозировать последствия изменения параметров процесса с помощью компьютерного моделирования реакционного процесса. Это позволяет сэкономить время и ресурсы на разработку новых методов оптимизации.

Кроме того, развитие новых материалов для катализаторов также является перспективным направлением в оптимизации стадии риформинга. Например, использование наночастиц металлов или специальных пористых материалов может значительно повысить активность катализатора и увеличить выборку продукта.

Таким образом, оптимизация стадии риформинга крупнотоннажного производства аммиака имеет большое значение для снижения затрат и повышения эффективности процесса. Использование новых катализаторов, разработка методов управления, применение современных методов моделирования и использование новых материалов для катализаторов - все это перспективные направления развития оптимизации риформинга. Развитие данных технологий в будущем позволит значительно улучшить производство аммиака и сделать его более эффективным и экологически безопасным.

2 Расчетная часть

2.1 Зависимость выхода водорода от рабочих параметров агрегата

«Технологические расчеты произведены с помощью компьютерной программы «RIFOR» и которая отражает существующий режим работы агрегата. При этом учитывалось соотношение водорода и азота, которое должно находиться в пределах 2.90 - 3.10. Всего проведено 3 серии расчетов:

- расчеты возможностей действующего режима работы первичного и вторичного риформинга по выработке АВС с возможностью ее получения в пределах, достаточных для синтеза 1360 т/сут аммиака;

- расчеты при варьировании дополнительной подачи метана на вторичный риформинг с получением АВС, достаточном для синтеза аммиака 1800 т/сут);

- расчеты, аналогичные 2-й серии, но с реализацией на вторичном риформинге комбинированного режима работы: проведение в верхней зоне реактора - кислородо-термического крекинга метана с разными степенями его превращения в водород в пределах от 10 до 70% и последующего каталитического превращения избыточного метана. Основная поставленная цель данных расчетов – доказать возможность получения АВС в пределах, достаточных для синтеза аммиака 2000 т/сут» [7].

«Первая серия расчетов. В данном разделе будут рассмотрены зависимости выхода газовой смеси H_2+CO в конвертированном газе со вторичного риформинга от технологических параметров работы агрегата в трубчатой печи (первичный риформинг) и в шахтном реакторе (CO учитывается, т.к. при взаимодействии с водяным паром выделяет молекулу водорода). Определение будет проводиться методом однопараметрических расчетов, т.е. изменяется только один параметр, влияние которого на систему и определяется. Каждый оптимально подобранный параметр будет использован при построении следующей зависимости. На графике по оси

абсцисс будет параметр, зависимость от которого находилась; а по оси ординат будет выход газа H_2+CO в $\text{м}^3/\text{ч}$ » [7].

1. Объём подаваемого метана варьировали в пределах от 34 до 40 тыс $\text{м}^3/\text{час}$ с шагом 2 $\text{м}^3/\text{час}$. Результаты расчётов приведены в таблице 3-5 в (приложении) и на рисунке 8.

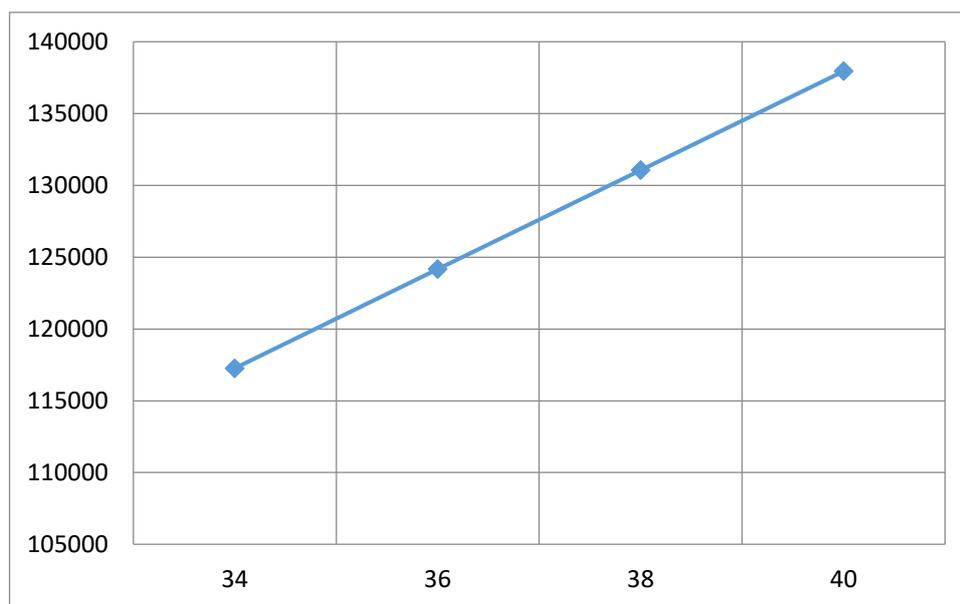


Рисунок 8 – Зависимость выхода $\text{CO}+\text{H}_2$ от подачи метана

На основании проведённого расчёта выбран оптимальный расход объёма метана выбран объём равный 40тыс $\text{м}^3/\text{час}$ при меньшем расходе соотношение между азотом и водородом объёме происходит зазочивание системы, а при большем объёме происходит заводораживание колонны синтеза аммиака.

2. Зависимость от давления на 1-ом риформинге (подача метана 40000 без байпаса). варьируем в пределах от 40 до 45 с шагом 1 атм в качестве опорного варианта взят первый вариант из методичного пособия результаты расчётов приведены на рисунке 9.

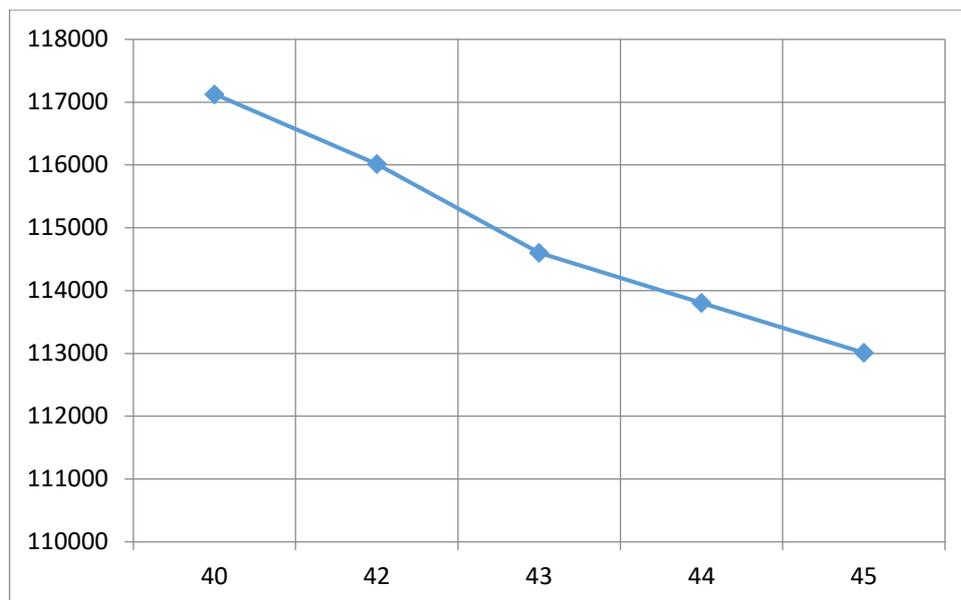


Рисунок 9 – Зависимость выхода CO+H₂ от давления

Давление как видно с увеличением уменьшает выход газа, следовательно, берем меньшее значение из интервала, т.е. P= 40 атм.

3. Зависимость от отношения пар:газ (подача метана 40000)

варьируем в пределах от 3,4 до 4,0 с шагом 0,2 м³/час в качестве опорного варианта взят первый вариант из методичного пособия результаты расчётов на рисунке 10.

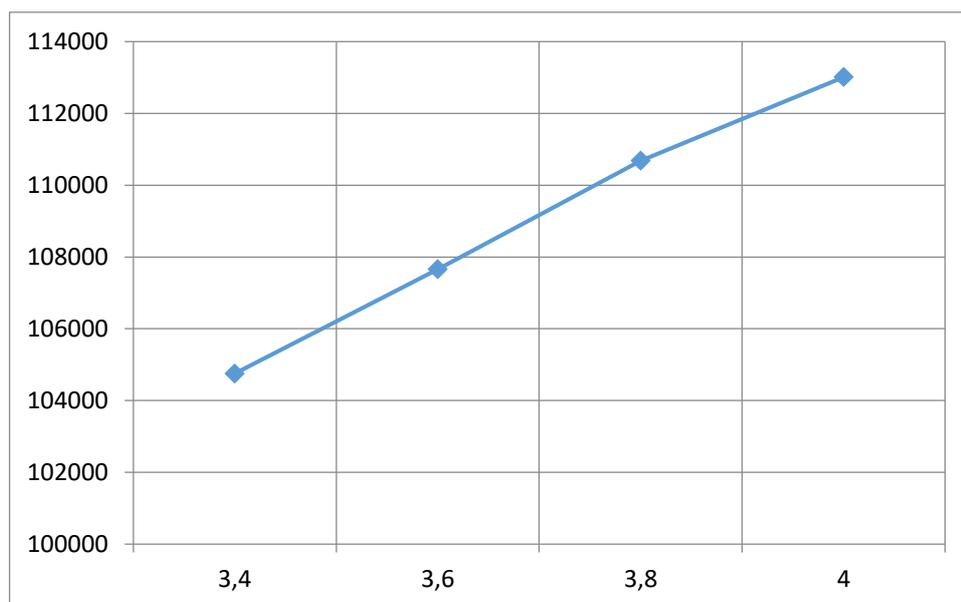


Рисунок 10 – Зависимость выхода CO+H₂ от соотношения пар:газ

Из данной рис.3 видно, что чем больше подается пара тем больше выход по H_2+CO , но это является нерациональным способом повышения выхода. Для технологического процесса лучше взять отношение пар:газ среднее, - 3,6.

4. Зависимость от температуры первичного риформинга

Температура варьируется в пределах от 800 до 820°C с шагом 10 °C в качестве опорного варианта взят первый вариант из методичного пособия результаты расчётов на рисунке 11.

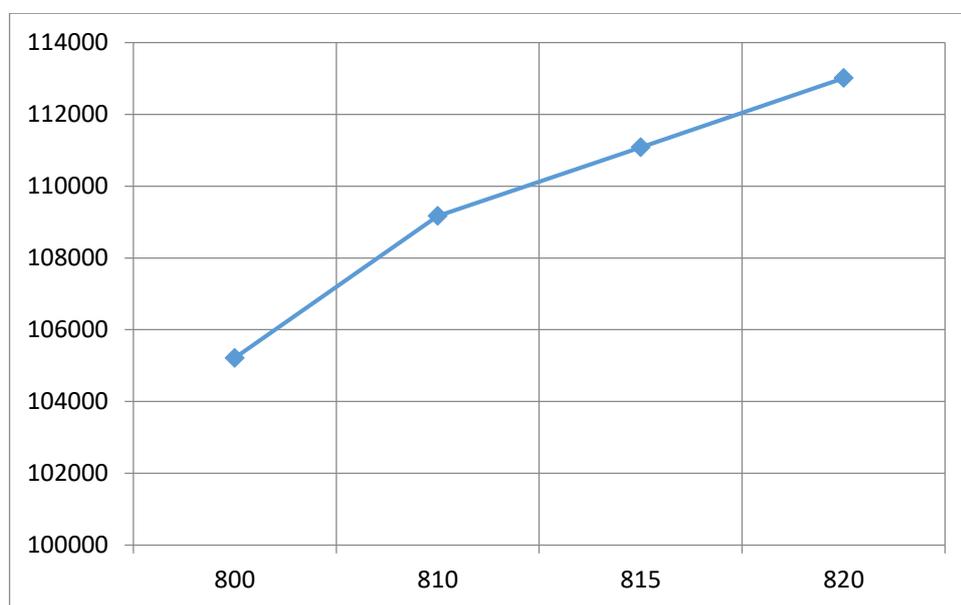


Рисунок 11 - Зависимость выхода $CO+H_2$ от температуры

С ростом температуры на 1-м риформинге увеличивается и выход. Такую температуру держать постоянно вполне реально, т.е. $T=820^{\circ}C$

Вторичный риформинг.

Зависимость от температуры подаваемого воздуха (подача метана 40000). Температура варьируется в пределах от 500 до 530°C с шагом 10°C. Результаты расчётов приведены на рисунке 12.

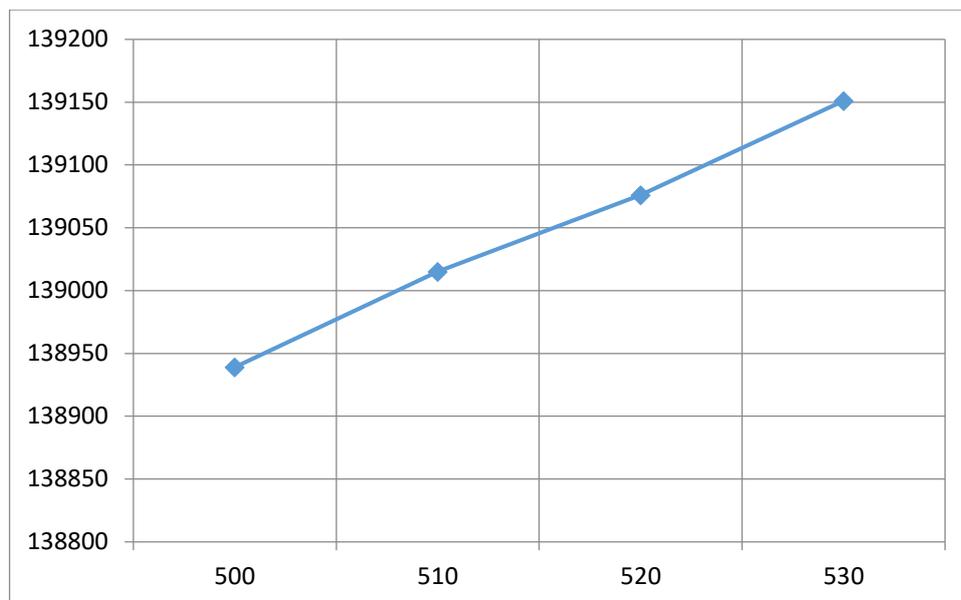


Рисунок 12 – Зависимость выхода CO+H₂ от температуры воздуха

Из таблицы видно, что с увеличением температуры на 10°C выход увеличивается на 60 м³/ч. Возьмем температуру 520°C.

Зависимость от температуры КГ на входе на вторичном риформинге (подача метана 40000). Температура варьируется в пределах от 800 до 815°C с шагом 5 °C результаты расчётов приведены на рисунке 13.

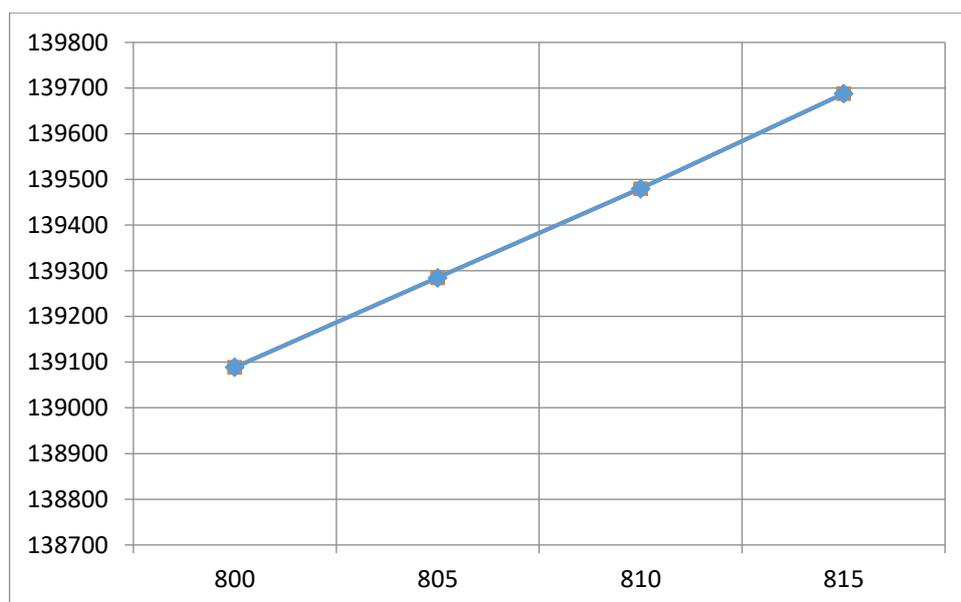
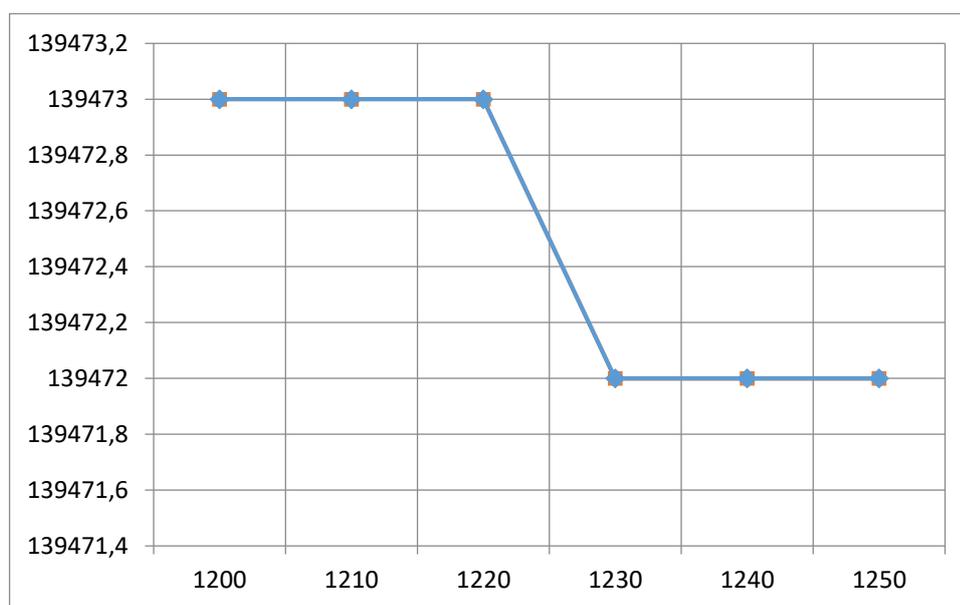


Рисунок 13 – Зависимость выхода CO+H₂ от температуры КГ на входе

По числовому ряду значение выхода отличается от предыдущего примерно на одно и то же значение в сторону увеличения. Входное значение температуры колеблется в табличном интервале (800-815°C), поэтому для расчетов возьмем 810°C.

7. Зависимость от температуры КГ перед катализатором (вторичный риформинг; подача метана 40000). Температура варьируется в пределах от 1200 до 1250 °C с шагом 10°C результаты расчётов приведены на рисунке 14.



Рисунке 14 – Зависимость выхода CO+H₂ от температуры КГ перед катализатором

При таких значениях можно принять выход const, однако, при T=1300°C выход начинает уменьшаться и составляет 103286, поэтому берем самое рациональное значение, а именно 1250°C.

8. Зависимость от выходной температуры КГ с вторичного риформинга. Температура варьируется в пределах от 980 до 1000 °C с шагом 5°C результаты расчётов приведены на рисунке 15.

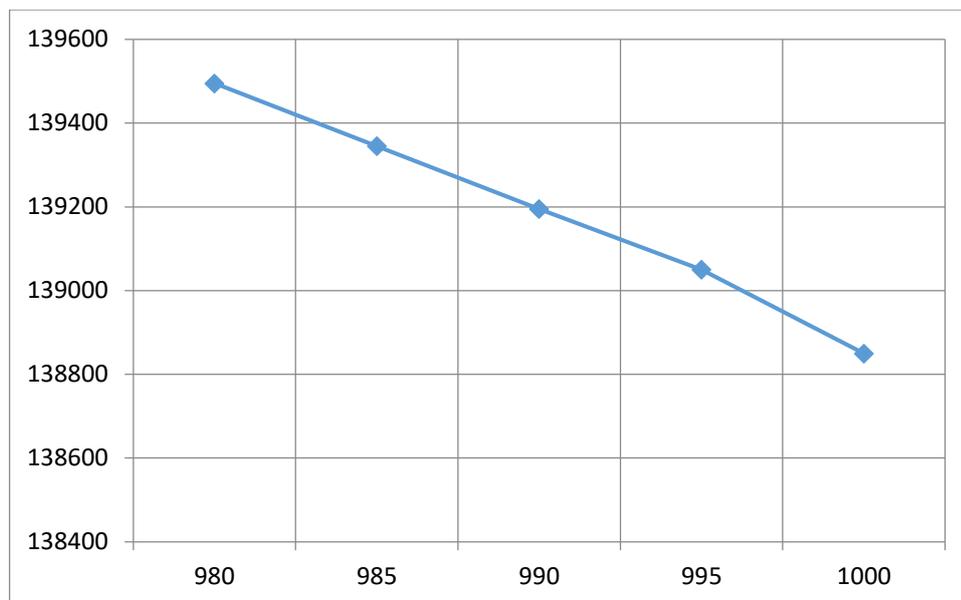


Рисунок 15 – Зависимость выхода CO+H₂ от выходной температуры КГ с вторичного риформинга.

При увеличении температуры выход уменьшается, но нижнее значение из интервала брать ни к чему (кинетика), поэтому берем T=985 °C.

9. Зависимость от давления вторичного риформинга (подача метана 40000, давление P=40 атм. на первичном риформинге). варьируем в пределах от 30 до 34 с шагом 1 атм в качестве опорного варианта взят первый вариант из методичного пособия результаты расчётов приведены на рисунке 16.

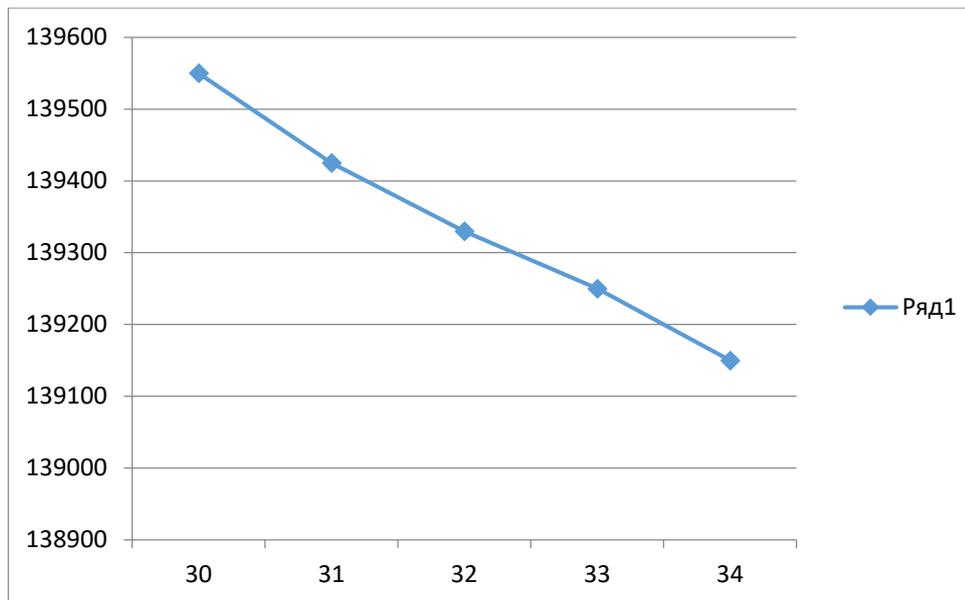


Рисунок 16 – Зависимость выхода CO+H₂ от давления вторичного риформинга

Выход газов уменьшается незначительно, но брать 30 атм для технологической работы агрегата нельзя, так как необходимо учесть кинетическую сторону процесса, т.е. P=32 атм на вторичном риформинге.

После проведённой серии однопараметрических расчёта выбран оптимальный вариант для получения 1360 т/сут.

Параметры: подача метана 40000 м³/ч; P₁=40 атм; P₂=32 атм; пар:газ – 3,6; входная температура на первичном риформинге T=820 °C; температура воздуха T= 520 °C; входная температура КГ на вторичный риформинг T=810°C; температура КГ на вторичном риформинге перед катализатором T=1250°C; выходная температура КГ с вторичного риформинга T=985°C

Вторая серия расчетов.

Подача дополнительного метана к выбранному оптимальному варианту.

Дополнительный метан варьируется в пределах от 0 до 16000 м³/ч с шагом 4000 м³ результаты расчётов приведены на рисунке 17.

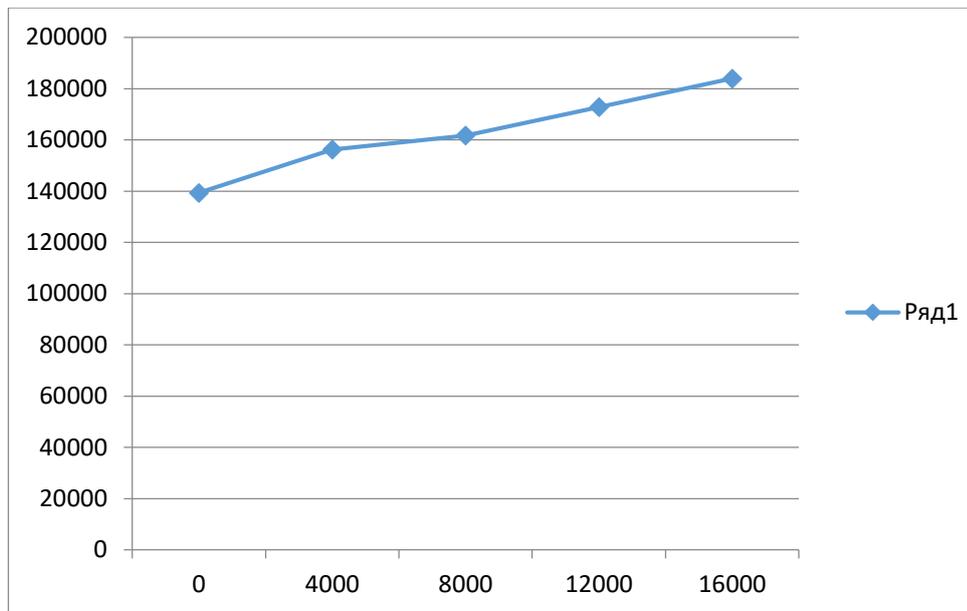


Рисунок 17 – Зависимость выхода CO+H₂ от подачи дополнительного метана

В качестве оптимального варианта выбран результат подачи дополнительного метана выбран вариант 16 тыс. м³/ч

Зависимость от подачи дополнительного пара, имеет место быть только при наличии подачи дополнительного метана (рисунок 18).

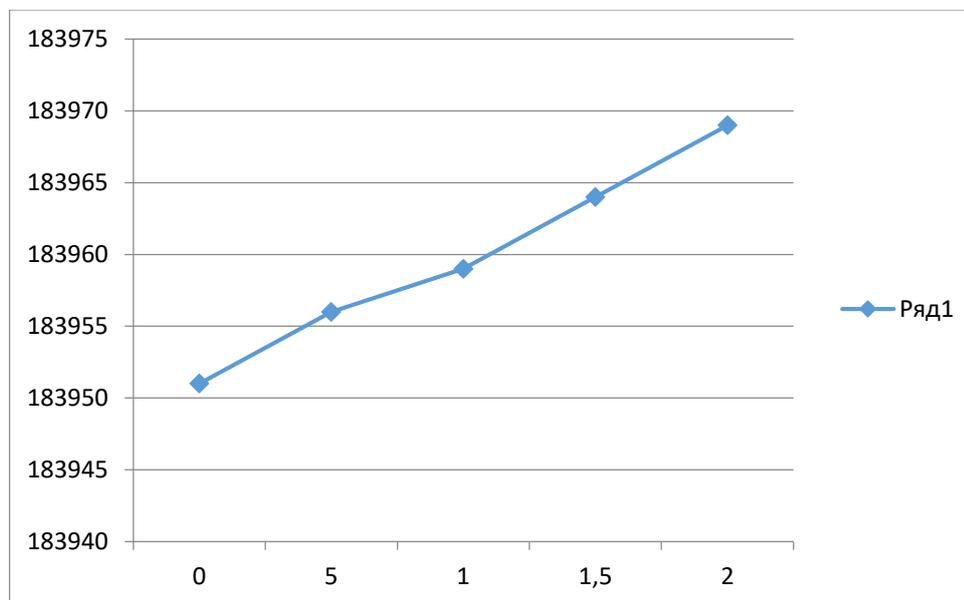


Рисунок 18 – Зависимость выхода CO+H₂ от подачи дополнительного пара

Выбираем подачу дополнительного пара в объёме равным 1 т. После всех расчётов выход $\text{CO}+\text{H}_2$ составляет 183959 м³/ч этого выхода ориентировочно хватает для получения аммиака 1800 т/сут.

Третья серия расчётов:

Теперь берем оптимальный режим полученный первым (подача метана 40000 без байпаса) и состав КГ после первого риформинга можно вычислить по программе. Остальной расчет следует провести вручную.

Таблица 5 – Состав конвертированного газа после первичного риформинга

Компонент	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	Ar
После первичного риформинга	97489	14291	14394	12955	101401	360	160

По факту из всех этих риформингов основной целью служит получение водорода, который в дальнейшем реагируя с азотом даст аммиак. Дальнейший расчет ведется вручную (так как программа Лебедева не соответствует идее, предлагаемой в данном дипломе).

Определим объем водорода из оставшегося метана после первичного риформинга (12955). Т.к. степень превращения реакции не может быть равной 100% и остается всегда метан как инертный газ в КГ, то этот процент вычтем сразу, т.е. 12955-890=12065. Найдем сколько объема водорода может быть получено из данного объема метана по следующей реакции:



Исходя из молей (1 : 3) водорода получим:

$$3 \cdot 12065 = 36195 \text{ м}^3$$

Сложим значения полученных объемов водорода (20% водорода, полученного после первого риформинга, в предлагаемом реакторе сгорать не будет):

$$V=97489+36195=133684 \text{ м}^3.$$

Рассчитаем выход аммиака по данному объему:



Из данного уравнения имеем:

$$\text{Выход}=\left(\left(\left(\left(133684 \cdot 2\right) / 3\right) \cdot 17\right) / 22,4\right) \cdot 24= 1616 \text{ т/сут.} \quad (24)$$

«Данное значение получено без добавления байпаса при подаче метана 40000. Для достижения поставленной цели 2000 т/сут аммиака поможет комбинирование, т.е. изменения конструкции агрегатов на стадии вторичного риформинга и 4-х канальной подачи компонентов системы. (Необходимо будет учесть такое кардинальное изменение, что остаточный метан будет гореть в чистом кислороде (не как у Лебедева в воздухе), полученном с помощью воздуходелительной установки методом адсорбции со сдвигом давления, а азот разделенного воздуха (можно будет подать его даже с инертными He, Ar и др.) будет подаваться непосредственно в колонну синтеза аммиака. Метан будет реагировать с кислородом со степенью превращения в водород от 5 до 70 % (часть должна гореть для создания необходимой температуры в зоне реакции). С учетом того, что произойдет разгрузка на 2-м риформинге и далее (метанатор, очистка от CO₂ и др.) от азота появляется возможность подавать дополнительного метана до 50000 м³/ч, что при правильно подобранном режиме работы агрегата позволит достигнуть цели получения аммиака 2000 т/сут выше» [7].

Следующим этапом является расчет возможности получения недостающих 400 т/сут аммиака с помощью некаталитической конверсии метана в верхней части шахтного реактора (см. выше).

Рассчитаем возможность получения недостающей части аммиака при подаче дополнительного метана 20000 м³/ч со степенью его в водород превращения 5-20% (условия для такой степени превращения создать довольно легко).



При X=5%, выход= $((0,05 \cdot 20000 \cdot 2 \cdot 2) / 3) \cdot 17 / 22,4 = 24$ т/сут

При X=10%, выход=48 т/сут

При X=15%, выход=72 т/сут

При X=20%, выход=96 т/сут (выход по аммиаку).

Такой выход меньше предполагаемого, т.е. проведем аналогичный расчет при подаче дополнительного метана 50000 м³/ч, т.е. максимум, который можно использовать (степень превращения от 5% до 20%).

При X=5%, выход=60 т/сут

При X=10%, выход=120 т/сут

При X=15%, выход=180 т/сут

При X=20%, выход=240 т/сут (выход по аммиаку).

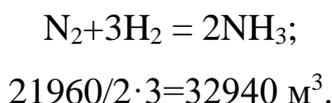
Полученные результаты получились меньше предполагаемых. Определим не превышает ли теоретическая подача дополнительного метана тот объем, который будет свободен (за счет разгрузки реактора от азота, - 50000 м³/ч). Степень превращения примем равной X=60%.

Методом от обратного рассчитаем количество аммиака, которые должна выдавать колонна за 1 час: т.к. требуется 400 т/сут, то $400000/24=16666$ кг/ч аммиака.

Теперь полученную величину переведем в м³:

$$V=16666 \cdot 22,4/17=21960 \text{ м}^3.$$

Далее рассчитаем необходимое количество водорода для получения такого объема аммиака:



Последним расчетом является взаимодействие метана с кислородом и определение объема метана необходимого для образования 32940 м³ водорода.



По уравнению реакции метана должно быть по объему в 2 раза меньше, чем водорода, т.е. $32940/2=16470$ м³. Теперь учтем степень превращения, т.е. сколько нужно подать метана для получения 38745 м³ водорода: $16470 \cdot 100/60=23529$ м³.

Полученное значение почти в 2 раза меньше, чем можно подавать, тем самым появляется возможность уменьшить степень превращения для поддержания необходимой температуры в зоне реакции и стабилизировать работу агрегата, т.к. для меньшей степени превращения метана в водород создать условия легче.

Таким образом, данные расчеты говорят о возможности функциональности (работы) предлагаемого реактора.

2.2 Расчет материального баланса

В существующем и предлагаемом вариантах работы агрегата огромную роль имеет температурный режим, поэтому перед составлением материального баланса для комбинированного реактора необходимо составить его тепловой баланс.

Для того, чтобы составить данный баланс необходимо определить термодинамическую вероятность процесса без учета подачи реагентов в 4-х канальный смеситель, т.е. объем природного газа, который необходимо сжечь, чтобы догреть конвертированный газ с первичного риформинга до температуры 1250 °С.

Определение этой вероятности требует произвольного расчета при реально взятых объемах. При оптимальных параметрах работы агрегата (которые увеличивают выход H_2 в КГ) и подаче метана 40000 м³ /ч, отношение пар:газ, равное 3,6, выход газовой смеси с первичного риформинга имеет следующий состав. Результаты сведены в таблице 5.

После полученных объемов принимается, что входная температура, компонентов газовой смеси равна 810°С, а температура сжигаемого природного газа и кислорода 600°С.

Расчет:

1) Перевод компонентов КГ в кмоль:

$$n(H_2) = 4352;$$

$$n(CO) = 638;$$

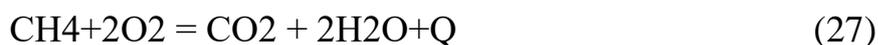
$$n(CO_2) = 643;$$

$$n(CH_4) = 578;$$

$$n(H_2O) = 4527.$$

2) Определение объема метана, идущего на сжигание.

Реакция горения метана выглядит следующим образом (27):



По реакции видно, что она идет без изменения объема. [16, 17, 18]

Так как КГ, идущий с трубчатой печи идет в значительном объеме, то, несмотря на высокую теплоту реакции горения метана, последнего необходимо сжечь тоже в значительном объеме. Для нахождения конкретного значения необходимо предположить произвольный объем, посредством которого будет найден достаточный объем сжигаемого метана (природного газа).

Пусть сжигается 6000 м³/ч метана, следовательно, необходимо 12000 м³/ч кислорода. В кмоль: 268 CH₄ и 536 кислорода; после реакции: 268 кмоль CO₂ и 536 кмоль воды. Определение физического тепла реагентов и компонентов системы и тепла реакции. Физическое тепло реагентов определяется по следующей формуле 28: [4, 16, 28]

$$Q_{\phi} = C \cdot n \cdot t \quad (28)$$

где Q_{ϕ} – физическое тепло для реагента или компонента системы, кДж;
 C – теплоемкость реагента или компонента системы, Дж/(град·моль); n – количество реагента или компонента системы, кмоль; t – входная температура реагента или компонента системы, °С.

Определение тепла компонентов КГ:

$$Q_{\text{H}_2} = 810 \cdot 4352 \cdot 30,85 = 108750 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{CO}} = 810 \cdot 638 \cdot 32,84 = 16971 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{CO}_2} = 810 \cdot 643 \cdot 53,2 = 27708 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 810 \cdot 4527 \cdot 41,62 = 152615 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{CH}_4} = 810 \cdot 578 \cdot 75,09 = 35156 \text{ кДж}$$

Определение тепла реагентов на входе:

$$Q_{\text{CH}_4} = 600 \cdot 268 \cdot 66,29 = 10659 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{O}_2} = 600 \cdot 536 \cdot 34,91 = 11227 \text{ кДж}$$

4) Определение тепла реакции

Если при сжигании одного моля метана выделяется 888,1 Дж, то при сжигании 268 кмоль метана выделится $268 \cdot 888,1 = 238011$ кДж тепла. [30, 31, 32, 33, 34]

5) Определение общего тепла системы

Для определения общего тепла системы необходимо сложить все, выше полученные, значения, т.е. $Q_{\text{общ}} = 601097$ кДж, т.е. тепло после того как метан (природный газ) сгорит с образованием углекислого газа и воды.

6) Определение максимальной температуры системы (29):

$$t = Q_{\text{общ}} / (n_{\text{общ}} \cdot C_{\text{ср}}) \quad (29)$$

где: $n_{\text{общ}}$ – количество компонентов системы, кмоль; $C_{\text{ср}}$ – средняя теплоемкость системы, Дж/(град·моль).

$$C_{\text{ср}} = \frac{32,26 \cdot 4352 + 34,63 \cdot 638 + 57,54(643 + 268) + 86,69 \cdot 578 + 46,3(4527 + 536)}{4352 + 638 + 643 + 268 + 578 + 4527 + 536} = 43,27$$

Откуда $t = 1203^\circ\text{C}$, что говорит о возможности проведения крекинга в верхней зоне шахтного реактора и о слишком маленькой взятой величине объема сжигаемого метана.

7) Уточнение сжигаемого объема метана Далее идет увеличение объема сжигаемого метана с целью нахождения нужного для поддержания температуры КГ перед катализатором во вторичном риформинге 1250°C . Считая аналогичным образом получается:

$$П(\text{CH}_4) = 6500 \text{ м}^3 / \text{ч}, t = 1238^\circ\text{C};$$

$$П(\text{CH}_4) = 6700 \text{ м}^3 / \text{ч}, t = 1252^\circ\text{C}.$$

Таким образом, для поддержания необходимой температуры нужно подавать в 4-х канальный смеситель 6700 м³/ч метана и 13400 м³/ч кислорода, что говорит о возможности и целесообразности идеи, предложенной в данной дипломной работе. Однако, в виду того, что в технологии производства используется природный газ, содержащий, помимо метана, другие низшие предельные углеводороды, то полученная величина будет меньше, так как у последующих гомологов метана тепловой эффект реакции горения выше.

8) Определение тепла продуктов реакции, т.е. суммарное тепло системы после реакции горения метана и смешения продуктов с КГ.

Заданная температура конвертированного газа после смешения с продуктами реакции равна 1252 °С.

$$Q_{H_2} = 1252 \cdot 4352 \cdot 32,26 = 175775 \text{ кДж}$$

$$Q_{CO} = 1252 \cdot 638 \cdot 34,63 = 27662 \text{ кДж}$$

$$Q_{CO_2} = 1252 \cdot (643+268) \cdot 57,54 = 65628 \text{ кДж}$$

$$Q_{H_2O} = 1252 \cdot (4527+536) \cdot 46,3 = 293490 \text{ кДж}$$

$$Q_{CH_4} = 1252 \cdot 578 \cdot 86,69 = 62733 \text{ кДж}$$

Откуда суммарное тепло газовой смеси равно $Q_{\text{вых}} = 625288 \text{ кДж}$.

Тепловой баланс данного расчета приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Тепловой баланс

Приход	кДж	Расход	кДж
$\Sigma Q_{\text{ф}}$	365618	$\Sigma Q_{\text{ф}}$	625288
ΣH_p	2665542	$Q_{\text{потерь}}$	5872
Итого	631160	Итого	631160

$Q_{\text{потерь}}$ определяется как разность $631160 - 625288 = 5872$ кДж. Эта величина не должна превышать 3% от общего значения тепла.

$Q_{\text{потерь}} = 5872 \cdot 100\% / 631160 = 0,9\%$. Это означает, что тепловой расчет проведен верно.

Материальный баланс первичного риформинга агрегата АМ-76 производительностью 1360 т/сут приведен в таблице 7 (отношение пар:газ = 4.0).

«Помимо приведенных компонентов, в расходе присутствуют еще N_2 и Ar , объемами которых пренебрегли в виду малых значений последних. Как видно из таблицы, объем расхода больше объема прихода, т.к. конверсия метана водяным паром идет по реакции с увеличением объема» [10].

Таблица 7- Материальный баланс первичного риформинга агрегата АМ-76 производительностью 1360 т/сут

Приход	м ³ /ч	Расход	м ³ /ч
CH_4	40000	H_2	102714
H_2O	160000	H_2O	114850
		CO	14414
		CO_2	15608
		CH_4 пг	11618
Итого	200000	Итого	259204

Материальный баланс вторичного риформинга агрегата АМ-76 на основе материального баланса первичного риформинга производительностью 1360 т/сут (выходной КГ с первичного риформинга является входным для вторичного) представлен в таблице 8.

Таблица 8 – Материальный баланс вторичного риформинга агрегата АМ-76 на основе материального баланса первичного риформинга производительностью 1360 т/сут

Приход	м ³ /ч	Расход	м ³ /ч
H_2	102714	H_2	115313
CH_4	11618	CH_4	415
CO	14414	CO	25048
CO_2	15608	CO_2	16177
H_2O	114850	H_2O	124658
N_2	40280	N_2	40280
O_2	10097		
Итого	309581	Итого	321891

322000 м³ /ч – это пропускная способность системы при заданных условиях, однако эта величина не максимальная. Значение в 400000 м³ /ч станет границей выхода КГ с шахтного реактора, которое, чтобы не нарушать технологический процесс, превышать нельзя.

2.3 Конструкционный расчет четырех канального смесителя

«Реализация предлагаемого режима комбинированной работы 2-го риформинга может быть осуществлена в том же реакторе, в котором при проведении очередного капитального ремонта заменяется 2-х канальный смеситель на 4-х канальный, расчеты которого приведены ниже» [11].

По внутреннему каналу будет поступать дополнительный метан в объемах, достаточных для создания необходимой температуры в реакционной зоне (1250°С.), и для термического крекинга в водород в пустом объеме верхней зоны реактора. По второму каналу будет поступать кислород. По 3-му каналу планируется подача водяного пара, который, окружая факел, будем предотвращать возможность взаимодействия

контактного газа первичного риформинга с кислородом. По 4-му каналу возможна подача углекислого газа, способного предотвращать с помощью реакции газификации углерода возможность проскока углерода в зону катализатора по реакции:



«Помимо этого данный прием желательно использовать в качестве технологии, снижающей выбросы углекислого газа, имеющегося всегда на азотных заводах в избытке, и приводящего к возникновению парникового эффекта. Это предусмотрено и приветствуется согласно подписанного Россией Киотского протокола» [17].

Расчёт сечений трубопроводов ввода сырья в конвертор метана

Исходные данные для расчёта:

Расход метана :	$V_M = 23500 \text{ м}^3/\text{час}$
Расход кислорода :	$V_K = 11750 \text{ м}^3/\text{час}$
Расход углекислоты :	$V_Y = 11750 \text{ м}^3/\text{час}$
Расход пара :	$V_{\Pi} = 11750 \text{ м}^3/\text{час}$
Температура подачи в конвертор :	$T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$
Давление в конверторе (абс.) :	$P = 2,9 \text{ кгс/см}^2$

Расчёт:

Рассчитаем реальные плотности исходных веществ подаваемых в конвертор:

плотность метана при 600 °С и 2,9 кгс/см²: []

$$\rho = (\rho_0 \cdot P \cdot T_0) / (P_0 \cdot T) \quad (31)$$

$$\rho = (0,714 \cdot 2,9 \cdot 273) / (1 \cdot (273 + 600)) = 0,648 \text{ кг/м}^3$$

$$\rho_0 = Mr/22,4 \quad (32)$$

$\rho_0 = 16/22,4 = 0,714$ кг/м³ – плотность газа при н.у.;

$P_0 = 1$ кгс/см²,

$T_0 = 273$ К – температура и давление при нормальных условиях;

плотность кислорода при 600 °С и 2,9 кгс/см²:

$$\rho = (\rho_0 \cdot P \cdot T_0) / (P_0 \cdot T) \quad (33)$$

$$\rho = (1,43 \cdot 2,9 \cdot 273) / (1 \cdot (273 + 600)) = 1,3 \text{ кг/м}^3$$

где $\rho_0 = Mr/22,4 = 32/22,4 = 1,43$ кг/м³ – плотность газа при н.у.;

плотность углекислоты при 600 °С и 2,9 кгс/см²:

$$\rho = (\rho_0 \cdot P \cdot T_0) / (P_0 \cdot T) = (1,96 \cdot 2,9 \cdot 273) / (1 \cdot (273 + 600)) = 1,78 \text{ кг/м}^3$$

где $\rho_0 = Mr/22,4 = 44/22,4 = 1,96$ кг/м³ – плотность газа при н.у.;

плотность пара при 600 °С и 2,9 кгс/см²:

$$\rho = (\rho_0 \cdot P \cdot T_0) / (P_0 \cdot T) = (0,8 \cdot 2,9 \cdot 273) / (1 \cdot (273 + 600)) = 0,725 \text{ кг/м}^3$$

где $\rho_0 = Mr/22,4 = 18/22,4 = 0,8$ кг/м³ – плотность газа при н.у.;

Рассчитаем расход исходных веществ в реальных м³/час :

$$V_M = V_{н.у.} \cdot \rho_{н.у.} / \rho \quad (34)$$

$$V_M = 23500 \cdot 0,714 / 0,648 = 25894 \text{ м}^3/\text{час}$$

$$V_K = 11750 \cdot 1,43 / 1,3 = 12925 \text{ м}^3/\text{час}$$

$$V_Y = 11750 \cdot 1,96 / 1,78 = 12938 \text{ м}^3/\text{час}$$

$$V_{II} = 11750 \cdot 0,8 / 0,725 = 12965 \text{ м}^3/\text{час}$$

Рассчитаем диаметр трубопровода подачи метана в конвертор:

$$d_M = \sqrt{\frac{V_M}{0,785/w}} \quad (35)$$
$$d_M = \sqrt{\frac{25894/3600}{0,785/45}} = 0,451 \text{ м}$$

где $w=45$ м/с, скорость на выходе из трубы (в сущ. конверторе).

Рассчитаем сечение трубопровода подачи кислорода в конвертор :

$$F = V/w \quad (36)$$
$$F = 12925/3600/45 = 0,078 \text{ м}^2$$

где $w=45$ м/с, скорость на выходе из трубы (равна скорости метана).

Трубопровод подачи метана находится внутри трубопровода подачи кислорода, рассчитаем диаметр трубопровода подачи кислорода :

Сечение трубопровода метана:

$$F_M = \pi d^2/4 \quad (37)$$
$$F_M = 3,14 \cdot 0,415^2/4 = 0,135 \text{ м}^2$$

тогда сечение трубопровода кислорода :

$$F_K = F_M + F \quad (38)$$
$$F_K = 0,135 + 0,078 = 0,213 \text{ м}^2$$

откуда диаметр :

$$d_k = \sqrt{\frac{4F_k}{\pi}} \quad (39)$$

$$d_k = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,213}{3,14}} = 0,521 \text{ м}$$

Расчитаем сечение трубопровода подачи пара в конвертор:

$$F = V/w \quad (40)$$

$$F = 12965/3600/67,5 = 0,0534 \text{ м}^2$$

где $w=67,5$ м/с, скорость на выходе из трубы (приняли в 1,5 раза больше скорости метана для образования паровой рубашки).

Трубопровод подачи метана и кислорода находится внутри трубопровода подачи пара, рассчитаем диаметр трубопровода подачи пара:

Сечение трубопровода метана и кислорода $0,213 \text{ м}^2$ тогда сечение трубопровода пара:

$$F_{\Pi} = 0,0534 + 0,213 = 0,2664 \text{ м}^2$$

откуда диаметр :

$$d_{\Pi} = \sqrt{\frac{4F_{\Pi}}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,2664}{3,14}} = 0,583 \text{ м}$$

Расчитаем сечение трубопровода подачи углекислоты в конвертор:

$$F = V/w = 12938/3600/67,5 = 0,0532 \text{ м}^2$$

где $w=67,5$ м/с, скорость на выходе из трубы (приняли в 1,5 раза больше скорости метана для образования парогазовой рубашки).

Трубопровод подачи метана, кислорода и пара находится внутри трубопровода подачи углекислоты, рассчитаем диаметр трубопровода подачи углекислоты :

Сечение трубопровода метана, кислорода и пара 0,583 м² тогда сечение трубопровода углекислоты:

$$F_y = 0,0532 + 0,583 = 0,636 \text{ м}^2$$

откуда диаметр:

$$d_y = \sqrt{\frac{4F_y}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,636}{3,14}} = 0,81 \text{ м}$$

Приведенные расчеты и их обсуждение показывают, что шахтный реактор с пониженным слоем катализатора вполне возможно превратить в комбинированный с существенным увеличением выхода водорода. Данный результат позволяет предложить в схеме полное удаление из подаваемого в шахтный реактор азота применением для получения кислорода установки разделения воздуха методом адсорбции со сдвигом давления, которые в настоящее время полностью освоены по изготовлению и монтажу под ключ. Реализация данной идеи позволит разгрузить последующую после шахтного реактора схему от азота (конверсию СО с водяным паром, адсорбер и десорбер СО₂ и метанатор), что открывает существенные перспективы по наращиванию производительности шахтного реактора по водороду. Азот в этом случае, получаемый на установке разделения воздуха будет направляться и смешиваться с водородом непосредственно перед колонной синтеза аммиака (в данном дипломе эта идея не разрабатывалась).

Заключение

Оптимизация процесса производства аммиака является одной из важнейших задач химической промышленности. Стадия риформинга газообразного углеводородного сырья играет в этом процессе важную роль, поскольку определяет эффективность и экономичность всего производства.

Исследования литературы показали что достичь увеличение производительности можно путем использования высокоактивных и стабильных катализаторов. Катализаторы играют важную роль в химических изменениях, происходящих на стадии риформинга. При правильном выборе катализатора можно значительно повысить конверсию сырья и улучшить качество получаемого аммиака. Однако при выборе катализатора необходимо учитывать его стабильность во времени, чтобы избежать деградации и потери активности.

Следует также обратить внимание на оптимальное соотношение компонентов в газовой смеси, проходящей через риформер. Избыток или недостаток компонентов может оказать существенное влияние на эффективность процесса. Также из всех существующих схем синтеза АВС, наиболее применимой для дальнейшей модернизации является схема крупнотоннажного производства, высокого давления (1360 т/сутки).

По результатам расчетной части работы можно сделать вывод о том что в реакторе вторичного риформинга возможно организовать комбинированный вариант процесса.

В верхней пустой области реактор проводить кислородно-термический крекинг метана с возможностью дополнительного образования водорода в пределах 15-30% от существующего и последующего каталитического превращения остаточного метана контактного газа в водород.

Расчеты и предложенная конструкция 4-х канального смесителя подтверждают возможность реализации данного варианта в действующем агрегате.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Кобринец, В.П. Автоматика, автоматизация и автоматизированные системы управления технологическими процессами [Текст] : учеб.- метод. пособие / В.П. Кобринец, В.Д. Лебедев, В.Я. Максимов. – Минск, БГТУ, 2007. – 83 с.
2. Бахшиян Ц.А. Трубчатые печи с излучающими стенами топок. М., ГОСИНТИ, 1960.
3. Гушин А.Д., Семенов В.П. Каталитическая конверсия природного газа. М.: “Химия”, 1970.
4. Долин, П.А. Справочник по технике безопасности [Текст] / П.А. Долин. – М : "Энергоиздат", 1982. – 303 с.
5. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г. Мембранное разделение газов. М., Химия. 1991, с.341.
6. Дытнерский, Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии [Текст] / Ю.И. Дытнерский. – М. : Химия, 1983. – 272 с.
7. Киперман, С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе [Текст] / С.Л. Киперман. – М. : “Химия”, 1979. – 352 с.: ил.
8. Кутепов А. М., Бондарева Т. И., Беренгартен Н. Г., Общая химическая технология, изд. 2-е, перераб. и доп., М.: «Высшая школа», 1990. - 522 с.
9. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов. / Под ред. А.Г.Лейбуш. М.: “Химия”, 1971.
10. Степанов А.П. Получение водорода и водородсодержащих газов. К., “Наукова думка”, 1982.
11. Щукин В.П., Лебедев М.А. “Расчёт двухступенчатой паровоздушной конверсии метана”, 1992
12. Abhishek Banerjee; Benjamin D. Yuhas; Eric A. Margulies; Yongbo Zhang; Yurina Shim; Michael R. Wasielewski; Mercouri G. Kanatzidis;

Photochemical Nitrogen Conversion to Ammonia in Ambient Conditions with FeMoS-Chalcogels. *Journal of the American Chemical Society* 2015, 137, 2030-2034, 10.1021/ja512491v.

13. Aleksandra Vojvodic; Andrew Medford; Felix Studt; Frank Abild-Pedersen; Tuhin Suvra Khan; T. Bligaard; J.K. Nørskov; Exploring the limits: A low-pressure, low-temperature Haber–Bosch process. *Chemical Physics Letters* 2014, 598, 108-112, 10.1016/j.cplett.2014.03.003.

14. Andrew Medford; Aleksandra Vojvodic; Jens S. Hummelshøj; Johannes Voss; Frank Abild-Pedersen; Felix Studt; Thomas Bligaard; Anders Nilsson; Jens K. Nørskov; From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis* 2015, 328, 36-42, 10.1016/j.jcat.2014.12.033.

15. Chengcheng Li; Tuo Wang; Jinlong Gong; Alternative Strategies Toward Sustainable Ammonia Synthesis. *Transactions of Tianjin University* 2020, 26, 67-91, 10.1007/s12209-020-00243-x.

16. David E. Brown; Terry Edmonds; Richard W. Joyner; John J. McCarroll; Steve Tennison; The Genesis and Development of the Commercial BP Doubly Promoted Catalyst for Ammonia Synthesis. *Catalysis Letters* 2014, 144, 545-552, 10.1007/s10562-014-1226-4.

17. Domenico Frattini; Giovanni Cinti; G. Bidini; U. Desideri; Raffaele Cioffi; Elio Jannelli; A system approach in energy evaluation of different renewable energies sources integration in ammonia production plants. *Renewable Energy* 2016, 99, 472-482, 10.1016/j.renene.2016.07.040.

18. Fumio Kawamura; Takashi Taniguchi; Synthesis of ammonia using sodium melt. *Scientific Reports* 2017, 7, 7-10, 10.1038/s41598-017-12036-9.

19. Gálvez, M.E.; Frei, A.; Halmann, M.; Steinfeld, A; Ammonia production via a two-step Al₂O₃/AlN thermochemical cycle 2. Kinetic analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 2047–2053.

20. Gilbert, P.; Thornley, P. Energy and carbon balance of ammonia production from biomass gasification. In Proceedings of the Bio-Ten Conference, Birmingham, UK, 20–22 September 2010; pp. 1–9.
21. Hideaki Kobayashi; Akihiro Hayakawa; K.D. Kunkuma A. Somarathne; Ekenechukwu C. Okafor; Science and technology of ammonia combustion. Proceedings of the Combustion Institute 2019, 37, 109-133, 10.1016/j.proci.2018.09.029.
22. Hubert Bielawa; Olaf Hinrichsen; Alexander Birkner; Martin Muhler; The Ammonia-Synthesis Catalyst of the Next Generation: Barium-Promoted Oxide-Supported Ruthenium. *Angewandte Chemie International Edition* 2001, 40, 1061-1063, 10.1002/1521-3773(20010316)40:6<1061::aid-anie10610>3.0.co;2-b.
23. Islam Rafiqul; Christoph Weber; Bianca Lehmann; Alfred Voss; Energy efficiency improvements in ammonia production—perspectives and uncertainties. *Energy* 2005, 30, 2487-2504, 10.1016/j.energy.2004.12.004.
24. Izzat Iqbal Cheema; Ulrike Krewer; Operating envelope of Haber–Bosch process design for power-to-ammonia. *RSC Advances* 2018, 8, 34926-34936, 10.1039/c8ra06821f.
25. Klinsrisuk, S.; Tao, S.; Irvine, J.T.S. 18-Membrane reactors for ammonia production. In *Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production*; Basile, A., Paola, L., Di, I., Hai, F., Piemonte, V., Eds.; Woodhead Publishing: Cambridge, MA, USA, 2015; pp. 543–563. ISBN 978-1-78242-223-5.
26. Lu Wang; Meikun Xia; Hong Wang; Kefeng Huang; Chenxi Qian; Christos T. Maravelias; Geoffrey A. Ozin; Greening Ammonia toward the Solar Ammonia Refinery. *Joule* 2018, 2, 1055-1074, 10.1016/j.joule.2018.04.017.
27. Masaaki Kitano; Yasunori Inoue; Hiroki Ishikawa; Kyosuke Yamagata; Takuya Nakao; Tomofumi Tada; Satoru Matsuishi; Toshiharu Yokoyama; Michikazu Hara; Hideo Hosono; et al. Essential role of hydride ion in ruthenium-based ammonia synthesis catalysts. *Chemical Science* 2016, 7, 4036-4043, 10.1039/c6sc00767h.

28. Mathew Aneke; Meihong Wang; Potential for improving the energy efficiency of cryogenic air separation unit (ASU) using binary heat recovery cycles. *Applied Thermal Engineering* 2015, 81, 223-231, 10.1016/j.applthermaleng.2015.02.034.
29. Qianru Wang; Jianping Guo; Ping Chen; Recent progress towards mild-condition ammonia synthesis. *Journal of Energy Chemistry* 2019, 36, 25-36, 10.1016/j.jechem.2019.01.027.
30. S Siporin; Use of kinetic models to explore the role of base promoters on Ru/MgO ammonia synthesis catalysts. *Journal of Catalysis* 2004, 225, 359-368, 10.1016/j.jcat.2004.03.046.
31. Smith, A.R.; Klosek, J; A review of air separation technologies and their pdf. *Fuel Process. Technol.* 2001, 70, 115–134, .
32. W Avery; A role for ammonia in the hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy* 1988, 13, 761-773, 10.1016/0360-3199(88)90037-7.