



ОБСЛЕДВАНЕ НА ИНСТАЛАЦИЯТА ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ВОДОРОД, ЧРЕЗ РИ- ФОРМИНГ НА ПРИРОДЕН ГАЗ, В ЦЕХ АМ – 76 НА „НЕОХИМ АД“

Тодор. В. Паличев, Петър С. Делчев, Антон Т. Паличев

SURVEYS OF INSTALLATIONS FOR OBTAINING HYDROGEN, BY REFORMING OF NATURAL GAS IN WORKSHOP AM - 76 "NEOCHIM AD"

Todor V. Palichev, Petar S. Delchev, Anton T. Palichev

ABSTRACT: Survey was conducted of facilities reforming 1 and 2 in workshop AM-76 in Neochim-AD and we recommend were derived parameters (Table 1 and 2) maintenance, which will lead to lower energy costs and increasing degree of conversion of naturegas.

It was found that the primary reforming, a furnace inlet is necessary to reduce the ratio of steam: gas (mol/mol) from 4.15 to 3.50. Then we minimize the release of carbon deposited on the surface of catalysts (nickel catalysts / GIAP-16-2 and GIAP-3-6H /) and poison them. However, it needs to raise the temperature of the output of 431 vapor-gas mixture of 463.7°C and reduce the pressure from 2.76 to 2.55 MPa.

In the secondary reforming is necessary to increase the ratio of air: process gas (mol / mol) from 1.45 to 1.50. It is also to raise the temperature of the steam-air mixture inlet and outlet of the reactor, respectively, 437 of 461°C and 916 at 925°C.

Key words: reforming, Neochim, furnace, temperature, carbon

Въведение

Водородът е най-простият, най-лекият и най-често срещан в природата елемент. Навсякъде е в свързано състояние – във водата, в сложните молекули на въглеводородите в нефта и в природния газ.

Молекулярният водород е газ без цвят и миризма и е практически неразтворим във вода. Противно на всички останали газове той се стопля при разширение, но само до определено налягане. Водородът е 14,5 пъти по-лек от въздуха и 16 пъти по-лек от кислорода и съгласно закона на Грем, той дифундира 4 пъти по-бързо от кислорода във въздуха [1-3].

В химично отношение при обикновени температури водородът не е много активен. Енергично се свързва само с флуора, с хлора - фотохимично, а с кислорода при нагряване. При подходящи високи температури взаимодействия с много елементи като получените съединения се наричат хидриди.

Водородът е едно изключително перспективно гориво – при изгаряне отделя 120 Mcal/kg, като продукт от изгарянето е само вода.

В космическите совалки отдавна го използват за снабдяване с енергия, а получената вода астронавтите използват за пиене. Създаването на ДВГ работещ с водород би подобрило значително екоравновесието на земята.

Поради опасността от експлозия и неудобството при съхранение и транспорт, водородът все още не е намерил широко приложение като гориво за ДВГ. Най-използван метод на съхранение е в балони, като с увеличение на допустимото налягането, намаля масовото съдържание на водорода в съхранявания газ (30MPa – 13% m/m, 50MPa – 11% m/m, 90MPa – 9% m/m). Надежда за развитието на водорода като гориво е, че той се разтваря много добре в някои метали (600 до 3000 обема в паладий) и при загряване се освобождава.

Друга насока в изследванията е използване на въглеродни нанотръбички или стъклени микросфери за съхраняване на водорода. От друга страна разтварянето на водорода в желязото е причина за намаляне на механичните му показатели (т. н. „водородна слабост“), което е причина за аварийни ситуации. В инсталации за производство на водород се използват скъпи, висококачествени стомани.

Съществуват следните методи за получаване на водород:

Термохимични – наричат се още риформинг процеси и в момента намират най-широко приложение. Използват термокаталитично преобразуване на въглеродороди като природен газ, метанол, газолин и дори въглища във взаимодействие с водни пари-[4,5].

Електрохимични – при пропускане на електрически ток през воден разтвор на електролит се получава водород

Фотоелектрохимични – водородът се получава, когато към потопен във вода електрод, през който протича ток, се насочи светлина.

Фотобиологични - фотобиологичните системи принципно използват естествената фотосинтетична активност на бактерии и зелени водорасли, които синтезират водород.

В настоящето водородът е основна суровина, без който е немислимо съществуването на торовата промишленост, производството на горива, в хранителната промишленост – за производство на хидрирани мазнини, за получаване на някои метали (W, Mo) в чист вид от техните оксиди поради неговото редуциционно действие.

Водородът в нефтохимическата промишленост се получава основно при процесите на реформинг и крекинг и се използва за хидроочистка на средно и високо дестилатните фракции от серни и азотни съединения. Без него е немислимо производството на дизелови горива. В хидрокрекинг процесите се използва за получаване на изключително висококачествени бензини. Инсталациите за реформинг са източник на водород, поради протичащите в тях процеси на дехидрогенизация и циклизация на въглеродородите, но някои нефтопреработвателни заводи строят специални инсталации за производство на водород.

В торовата промишленост водородът се използва за синтез на амоняк, от който се произвеждат едни от най-високотонажните минерални торове – амониева селитра и карбамид [6,7].

Цел на настоящата работа е да се обследва инсталацията за получаване на водород, чрез риформинг на природен газ, в цех АМ-76 на „Неохим“ АД.

Описание на инсталацията за риформинг на природен газ до получаване на водород в цех АМ-76 на „НЕОХИМ АД“

I. Конверсия на метана (първичен риформинг)

Парова каталитична конверсия на метана в тръбна пещ /първичен риформинг/.

Преди тръбната пещ газовата смес се смесва с водна пара до съотношение пара:газова смес, равно на 3,1 – 3,4 nm^3/nm^3 , което съответства на съотношение пара:природен газ 3,55 – 4,0 nm^3/nm^3 .

Налягането на газовата смес се поддържа автоматично с регулатора за обороти на турбината на компресора за природен газ /ПУ С-1/.

Разходът на газова смес и пара се поддържа с помощта на автоматичните регулатори /QU CAS – I и QU CAS – 2/, а съотношението между тях се контролира от /QU А – 18/. При това байпаса на клапана QCV – 2 трябва да бъде напълно открит.

Недопустимо е снижение на съотношението пара:газ по-малко от 2,7, поради възможното отделяне на въглерод, който се отлага на повърхността на катализатора и го разрушава.

След смесването с пара парогазовата смес постъпва в подгравателя разположен в конвекционната камера на тръбната пещ /БТА/, където за сметка на топлината на димните газове се нагрява до температура не повече от 520 °С.

Нагрялата парогазова смес се разпределя по реакционните тръби, разположени в радиационната камера на тръбната пещ поз. 107.

В реакционните тръби, на никелови катализатори /ГИАП-16-2 и ГИАП-3-6Н/ при температурата на изхода 760 – 830 °С и обемна скорост 1790 h^{-1} се осъществява процес на конверсия на природния газ с пара по реакциите:



Топлината необходима за процеса на конверсия на метана, се подвежда към тръбите в камерата за сметка на изгаряне на топливен газ в таванните горелки на пещта.

След реакционните тръби конвертираната парогазова смес преминава в колектор и подемни тръби, където допълнително се подгрява до температура не повече от 860 °С и след това по футирован тръбопровод пос-

тъпва в конвертор за метан II-ра степен поз. 110.

Остатъчното съдържание на метан в газа след тръбната пещ съста-влява 9 – 11% об. и

се регистрира на щита в ЦПУ с автоматичен газанализатор /Ап У – I/.

Таблица 1

Данни от проведеното обследване и препоръчителни параметри за подържане в инсталация Риформинг 1, цех АМ-76

Параметър	Мерни единици	Данни от тест проведен на 09.12.2009 г.	Резултати от компютърна симулация	Препоръчителни параметри
Съотношение пара/въглерод	mol/mol	-	4,45	3,50
Съотношение пара/газ	mol/mol	3,89	4,25	3,44
ПГ+АВС на вход 107	kmol/h	1312	1210	1141
Пара за технология	ton/h	92,75	92,75	70,69
Температура на вход паро-газова смес	deg.C	347,0	351,5	351,1
Температура на изход паро-газова смес	deg.C	431,0	431,0	463,7
Налягане на изход паро-газова смес	kg/sqcm	27,6	27,6	25,5
Температура на изход I-ви реформинг	deg.C	757	757	757
% CH ₄ газ-анализатор	dry mol%	11,00	10,47	13,08
Състав на изход I-ви реформинг:				
H ₂	dry mol%	70,64	69,83	67,62
N ₂	dry mol%	0,66	0,64	0,48
Ar	dry mol%	0,07	0,01	0,00
CH ₄	dry mol%	9,84	10,47	13,08
CO	dry mol%	7,23	6,95	7,62
CO ₂	dry mol%	11,56	12,11	11,20

Тръбната пещ освен радиационна камера с блок топлоизползваща апаратура /БТА/, има спомагателна пещ поз. 108, в която за сметка на из-гаряне на природен газ се получава допълнително количество пара с налягане 102 до 109 атм. За изгаряне в горелките на тръбната пещ и БТА се използва смес от природен газ, танкови продувъчни газове от отделението за синтез, а в горелките на спомагателната пещ – природен газ.

Природният газ за изгаряне постъпва от мрежата чрез регулатор /РУ С – 701/ и под налягане 0,7 до 0,8 МРа част от природния газ се направлява на изгаряне в горелките на спомагателната пещ, другата част преминава в подгревателя разположен в БТА на тръбната пещ, където се нагрива до температура не повече от 135 °С.

На изхода от подгревателя природният газ се смесва с танкови и продувъчни газове, след

което сместа от газове с температура около 60 °С постъпва в горелки.

Налягането в колектора за топливен газ в горелките на тръбната пещ /таванни, тунелни и горелки на пароподгревателя/ се регулира с помощта на регулатора /РУ CAS – 5/. Регулиране подаването на топливен газ в таванните горелки на пещта и тунелните горелки на подгревателя на парогазовата смес се осъществява с клапаните HCV – 3 и HCV – 2 дистанционно от ЦПУ.

На линията на топливния газ в горелките на пароподгревателя е монтиран регулиращ клапан TCV – 1 с помощта, на който автоматично се поддържа температурата на прегрятата пара.

Предвижда се замерване на разхода / QY – 10/ и автоматично регулиране налягането /РУ CAS – 8/ на природния газ, постъпващ на горелките на спомагателната пещ поз. 108.

Регулиращият клапан PCV – 8 автоматично отсича потока от природен газ в горелките на спомагателната пещ при падане на налягането му /PU CAS – 8/, при спиране на двата димососа и при падане нивото в паросборника /LU CAS – 31, 32, 33/.

Топлината на димните газове, образуващи се при изгаряне на газа в горелките на тръбната и спомагателни пещи се използва в блок топлоизползваща апаратура за:

- подгряване на парогазовата смес постъпваща в реакционните тръби до температура не повече от 520 °С;

- подгряване на паровъздушната смес, постъпваща в конвертора за метан II степен поз. 110 до 460 – 500 °С;

- подгряване на парата в двустепенен паропрегревател от 312 – 317 °С до 480 – 490 °С;

- подгряване на питателната вода, постъпваща в паросборника поз. 109 от 102 – 104 °С до 285 – 300 °С;

- подгряване на природния газ, постъпващ на смесване с танкови и продувъчни газове до 135 °С.

Димните газове след използване на топлината им с температура не повече от 220 °С с димососите поз. 121А, В се изхвърлят в атмосферата.

Изгарянето на топливния газ в горелките на пещта става с излишък на въздух, при което нормалното съдържание на кислород в димните газове съставлява 2-3% обемни.

Съдържанието на кислород в димните газове на тръбната пещ се измерва автоматично с газоанализатор АПУ А-3, сигнализиращ в ЦПУ съдържанието на кислород повече от 3,5% об.

Регулиране разреждането в огнището на регулатори /PU CA – 21, PU CA – 22/, чрез изменение броя на оборотите на турбините на димососите.

Падането на разреждането пред димососите се съпровожда със сигнализация в ЦПУ.

Предвидена е също така и звукова сигнализация на тръбната пещ.

В огнищното пространство на спомагателната пещ поз. 108 разреждането се регулира с изменението положението на шибъра PCV – 3, монтиран в дымохода.

Налягането на разреждането в огнищното пространство на спомагателната пещ се сигнализира в ЦПУ.

След тръбната пещ конвертираната парогазова смес по предварителен колектор пос-

тъпва в конвертор на метан втора степен поз. 110.

За разгряване на редуцираните катализатори на реформинга е предвидено да се подвключи тръбната пещ към системата на циркулация на азота с помощта на азотодувка поз.404.

2. Паровъздушна каталитична конверсия на метана в шахтен конвертор (вторичен риформинг)

През този стадий се извършва окончателна конверсия на остатъчния метан с кислород от въздуха и пара с едновременно обезпечаване необходимото съотношение водород към азот в синтез газа. Конверсията на остатъчния метан се осъществява в шахтен конвертор поз. 110, в който е зареден никелов катализатор (ГИАП – 3 – 6Н или ГИАП – 8) и термоустойчив алумохромен катализатор (ГИАП – 14).

Конвертираният газ след тръбната пещ пещ със съотношение пара/газова смес равно на 0,715 nm^3 пара/ nm^3 газ и температура не повече от 800 °С постъпва в пръстенното пространство на смесителя на конвертора за метан поз. 110.

Въздухът, необходим за процеса, се подава от центробежен компресор под налягане не повече от 3,5 МРа, съдържанието на примеси във въздуха не трябва да превишава серни съединения (пресметнати като сяра) – 0,07 mg/nm^3 , хлор – 0,01 mg/nm^3 , фосфати (пресметнати като PO_4^{-3}) – 0,01 mg/nm^3 , флуороводород – 0,05 mg/nm^3 .

Посочените примеси се явяват отрови за катализатора на вторичния риформинг и особено за нискотемпературния катализатор на конверсия на въглеродния оксид.

Въздуха се засмуква чрез местен въздухозабор, преминава през два филтъра поз. 420 и 423, в които се почистват прах и постъпва в херметична камера за чист въздух с обем необходим за развъртане на компресора и след това отива в секционен компресор за въздух поз. 402.

След камерата на филтрите за очистка на въздух от прах е монтирана диафрагма, имаща отбор от антипомпажния клапан.

След съгъстяване в I, II и III-та секция на компресора, въздуха се охлажда в кожухотръбни топлообменници с оборотна вода до температура не повече от 50 °С.

След хладилник II и III-та секция въздуха преминава през сепаратор поз. 434 и поз. 435.

Влагата отделяща се в сепараторите се изхвърля чрез регулатори за ниво в промивната канализация.

В сепараторите има сигнализация за достигане максимално значение на влагосъдържанието във въздуха.

Покрай регулатора РС – 450 регулиращ налягането преди сушенето има също сигнализация за намаляне налягането в колектора на въздух КИП след спиране на сушенето по-ниско от допускаемата стойност.

На линията на нагнетание III степен след сепаратор поз. 435 има отбор за технологични нужди.

На линията на нагнетание IV степен на компресора въздух се отбира за ресивери за въздух КИП поз. 421 (3 бр.) текущия разход и се създава аварийен запас от въздух за прибори КИП и А.

Компресорът е снабден с автоматически регулатор, стабилизиращ налягането на нагнетяване и позволяващ дистанционно да се намалява производителността, изменяйки броя на оборотите на ротора на турбината от 100% до 80%. По-нататък регулирането се осъществява по пътя на изхвърляне на въздух чрез електрозадвижка.

При пускане или спиране на агрегата, а така също и при намаление разхода на въздух до помпажната зона, въздух от нагнетание на компресора се изхвърля в атмосферата чрез заглушител на шума поз. 433 автоматически противопомпажен клапан – 44.

При сработване на блокировките групи „АА” и „А”, „В” отсекатели НСВА – 410, също така изхвърля въздух в атмосферата през заглушител на шума поз. 433.

На линията на нагнетание II секция на компресора има изхвърляне на въздух в атмосферата с електрозадвижка, служещ за защита на помпата на I и II секция при пускане и спиране на компресора. След IV секция сгъстения до налягане не повече от 35 кгс/см² и с температура 220 – 250 °С се отправя в отделение за конверсия на метана.

Преди постъпване в конвертор поз. 110 в тръбопровода за въздух се добавя водна пара в съотношение пара:въздух – 0,1 nm³/nm³, за защита на змеевиците на подгревателя от прегряването и за избягване обратния ход на конвертирания газ при спиране на агрегата за амоняк.

В период на пуск и спиране на агрегата подаването на пра в линията на въздух е необходима така също за избягване повишението на повърх-ностната температура на окончника на смесителя.

Разхода на пара се регулира дистанционно от ЦПУ (НСV – I). Паровъздушната смес се нагрива до температура 460 – 500 °С в подгревателя на БТА на тръбната пещ и постъпва в смесителя на конвертора на метан поз. 110 чрез централната тръба.

За предпазване от прегряване на катализатора и обезпечаване на нормалната му работа в конвертора на метан над катализатора има свободен обем, където става горене на част от конвертирания газ с кислорода на въздуха.

След това парогазовата смес преминава последователно през слой от шестоъгълни огнеупорни плочи с отвори и слой от температуроустойчив алумохромов катализатор, който обезпечаваша защита на никеловия катализатор от въздействие на високи температури.

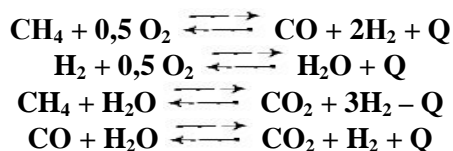
Таблица 2

Данни от проведена симулация и препоръчителни параметри за подържане в инсталация Риформинг 2, цех АМ-76

Параметър	Мерни единици	Данни от тест проведен на 09.12.2009 г.	Резултати от компютърна симулация	Препоръчителни параметри
Съотношение въздух-технологичен газ	mol/mol	1,60	1,48	1,50
Количество пара в техн. въздух	kg/hr	6990	6990	6000
Температура вход ПВС	deg.C	-	285	284
Температура изход ПВС	deg.C	437	437	461
% CH ₄ газ-анализатор	dry mol%	0,35	0,24	0,29

Състав на изход:				
H ₂	dry mol%	58,1	56,98	55,98
N ₂	dry mol%	22,7	22,85	23,50
Ar	dry mol%	0,3	0,27	0,28
CH ₄	dry mol%	0,2	0,24	0,29
CO	dry mol%	9,9	9,90	11,31
CO ₂	dry mol%	8,8	9,75	8,65
Температура на изход II-ри реформинг	deg.C	916	916	925
Температура на изход 111-А/В	deg.C	364	364	364
Температура на изход 112	deg.C	358	358	353

Процесът на конверсия на метана се осъществява на катализатора под налягане 3,2МРа при температура на изход от конвертора не повече от 1010 °С и обемна скорост (по входящ газ) – 3900 h⁻¹ по следните реакции



Топлината, необходима за реакцията се обезпечава с добавянето на въздух в конвертора на метан. Количеството въздух за процеса се регулира с помощта на регулатора (QURCAS – 3) и обезпечава пред отделението за синтез съотношението H₂:N₂, приблизително 3:1, а изхвърляне на въздух в атмосферата се осъществява с помощта на регулатора (QURC – 4).

Остатъчното съдържание на метан в сухия конвертиран газ следи вторичния риформинг е не повече от 0,5% об.

Съдържанието на метан и пълния състав на конвертирания газ (CH₄, H₂, CO, CO₂) се контролира на щита в ЦПУ с помощта на автоматичен газоанализатор (АПУА – 2).

Конвертираната парогазова смес след конвертора за метан поз. 110 се охлажда в два котел-утилизатора I-ва степен поз. 111А, Б до температура 380 – 480 °С и се отправя за конверсия на въглеродния окис.

Температурата на газа след котел-утилизатора II степен поз. 112 се поддържа автоматично чрез пропусчане на газ по байпаса на котел-утилизатора с помощта на регулатора (ТУСА – 2).

В котел-утилизатора (поз. 11А, Б и 112) за сметка на топлината на конвертираната парогазова смес се получава наситена пара с налягане 10,2–10,9 МРа.

За защита на метала от високите температури изходния колектор на тръбната пещ,

конвертор за метан II степен и котли-утилизатори I-ва степен са футеровани с огнеупорен бетон и снабдени с водни ризи.

Захранването на ризите става от линиите за паров кондензат след турбините.

Необходимото налягане в линиите на кондензата се поддържа автоматично с помощта на регулатор (РУСА – 180).

В случай на прекратяване подаването на кондензат в ризите се подава захранваща вода – деаерирана, от отделението за прогответяне на захранваща вода при оборотна вода от вътрешния оборотен цикъл.

В ризите се поддържа постоянен пролив. Кондензата от приливниците се отправя в сборник за паров кондензат поз. 701. На конвертирания газ след котел-утилизатора поз. 112 е монтирана електрозадвижка НСВА–12 за изхвърляне на газа на факелната инсталация в период на пуск и при аварийни ситуации.

Изводи

1. Проведено бе обследване на инсталациите Риформинг 1 и 2 в цех АМ-76 на „Неохим-АД“ и бяха изведени препорачителни параметри (табл 1и 2), поддържането, на които ще доведе до снижаване на енергийните разходи и ще се повиши степента на конверсия на природния газ.

2. Установено е, че при първичния риформинг, на вход в тръбната пещ, е необходимо да се намали съотношението на пара:газ (mol/mol) от 4,15 на 3,50. Тогава ще се сведе до минимум отделянето на въглерод, който се отлага на повърхността на катализаторите (никелови катализатори /ГИАП–16–2 и ГИАП–3–6Н/) и ги отравя.

3. Същевременно трябва да се повиши температурата на изход на парогазовата смес

от 431 на 463,7 °C и да се намали налягането от 2,76 до 2,55 МРа.

4. При вторичния риформинг е необходимо да се увеличи съотношението на въздух:технологичен газ (mol/mol) от 1,45 до 1,50. Освен това е необходимо да се повиши температурата на паро-въздушната смес на вход и изход от реактора, съответно от 437 на 461 °C и от 916 на 925 °C.

Литература

1. **Арутюнов, В. С., О. В. Крылов.** Окислительные превращения метана, М., Наука, 1998.

2. **Баронская, Н. А.** Одностадийный процесс паровой конверсии монооксида углерода: катализаторы и организация каталитического слоя. Новосибирск, 2008.

3. **Костин, В. И., Н. Г. Кодочигов.** На пути к атомно-водородной энергетике, Журнал „Атомная стратегия”, № 24, 2006 .

4. **Столяревский, А. Я.** Способ многостадийного получения синтетического газа. Патент Российской Федерации RU 2274600, 2004.

5. **Столяревский, А. Я.** Технология получения синтез-газа для водородной энергетике. *Международный научный журнал „Альтернативна енергетика и екология”, № 2(22), 2005.*

6. **Stöcker, J., M. Whysall.** *Thirty Years of PSA Technology for Hydrogen Purification*, UOP, Antwerp, 1998.

7. **Straub, G. P.** Preparation of ammonia synthesis gas, United States Patent 4479925, 1984.

Тодор Паличев

*Университет "Проф. д-р Ас. Златаров" Индустриални технологии и мениджмънт
8010 Бургас, к-с "Славейков",
ул. "Проф. Якимов" № 1
E-mail: tpalichev@btu.bg*