

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Інститут Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії
Кафедра Хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології
Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія
Спеціалізація 161.01 Хімічні технології неорганічних речовин

До захисту допускаю

Завідувач кафедри

В.В. Казаков

(ініціали та прізвище)

(підпис, дата)

ДИПЛОМНА РОБОТА

другого (магістерського) рівня вищої освіти

Тема роботи Технологія конверсії метану та оксиду вуглецю (II) у виробництві аміаку

Шифр роботи

ХТ-М119за.04

(група, номер теми за наказом)

Виконавець

Магас Богдан Дмитрович

(прізвище, ім'я, по батькові)

Керівник

доцент Авіна Світлана Іванівна

(посада, прізвище, ім'я, по батькові)

Харків 2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Інститут Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії
Кафедра хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології
Рівень вищої освіти другий (магістерський)
Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія
Спеціалізація 161.01 Хімічні технології неорганічних речовин

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

В.В. Казаков

(ініціали та прізвище)

(підпис)

«__» __ 20__ року

**ЗАВДАННЯ
НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЕКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТУ**

Магасу Богдану Дмитровичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема проекту (роботи) Технологія конверсії метану та оксиду вуглецю (II) у виробництві аміаку

керівник проекту (роботи) Авіна Світлана Іванівна, канд. техн. наук
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджена наказом вищого навчального закладу від «__» _____ 2020 року №

2 Строк подання студентом проекту (роботи) 7 грудня 2020 року

3 Вихідні дані до проекту (роботи) Об'ємне співвідношення водяна пара : природний газ = 3,7 : 1. Температура парогазової суміші на вході в піч 525 °С. Вміст CH₄ в сухому газі на виході 9 % об. Склад природного газу після відділення конденсату, % об.: CH₄ = 93,7; C₂H₆ = 3,2; C₃H₈ = 1,14; C₄H₁₀ = 0,32; C₅H₁₂ = 0,09; CO₂ = 0,08; N₂ – залишок. Об'ємне співвідношення водяна пара : газ = 0.575 в конверторі CO I ступеня.

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

Огляд методів виробництва. Характеристика сировини, готової продукції. Фізико-хімічні основи виробництва. Кінетика процесів. Принципова схема виробництва. Технологічні розрахунки та рекомендації. Опис основних апаратів. Економічна частина. Охорона праці.

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Технологія конверсії метану та оксиду вуглецю (II) у виробництві аміаку (презентація). Конвертор (кресленик загального вигляду).

6 Консультанти розділів роботи

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата | |
|--------|---|----------------|------------------|
| | | завдання видав | завдання прийняв |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

7 Дата видачі завдання 24 вересня 2020 року

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| Номер етапу | Назва етапів дипломного проекту | Строк виконання етапів проекту | Примітки |
|-------------|--|--------------------------------|----------|
| 1 | Огляд методів виробництва | до 25.10 | |
| 2 | Фізико-хімічні основи процесів | до 25.10 | |
| 5 | Кінетика процесів | до 28.10 | |
| 6 | Принципова схема конверсій | до 15.11 | |
| 7 | Каталізатори конверсій | до 25.11 | |
| 8 | Опис основного обладнання | до 20.11 | |
| 9 | Технологічні розрахунки та рекомендації | до 29.11 | |
| 10 | Техніко-економічна оцінка проектних рішень | до 05.12 | |
| 11 | Охорона праці | до 02.12 | |
| | | | |
| | | | |

Студент

_____ (підпис)

Магас Б.Д.

_____ (прізвище та ініціали)

Керівник проекту

_____ (підпис)

Авіна С.І.

_____ (прізвище та ініціали)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Інститут Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії

Кафедра Хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

Спеціалізація 161.01 Хімічні технології неорганічних речовин

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

до дипломної роботи

другого (магістерського) рівня вищої освіти

на тему Технологія конверсії метану та оксиду вуглецю (II) у виробництві
аміаку

Виконав студент 2 курсу, групи ХТ-М119за

Магас Б.Д.

(підпис, прізвище та ініціали)

Керівник Авіна С.І.

(підпис, прізвище та ініціали)

Рецензент _____

(підпис, прізвище та ініціали)

Нормоконтроль Кобзев О.В.

(підпис, прізвище та ініціали)

Харків 2020

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до ДР: 73 с., 4 рис., 29 табл., 30 джерел

Ключові слова: КОНВЕРСІЯ, МЕТАН, ВОДЕНЬ, ВОДЯНА ПАРА, КАТАЛІЗАТОР

Викладені короткі відомості про процес каталітичної конверсії метану у виробництві аміаку, основні фізико-хімічні основи процесу та фізико – хімічні властивості вихідних речовин, та продуктів процесу, а також проведено короткий огляд каталізаторів. Досліджено Вплив температури на константу рівновагу основної реакції, що протікає в трубчастій печі.

Наведена технологія двоступеневої конверсії метану та оксиду вуглецю (II). Запропонована конструкція та описана експлуатація основних апаратів. Розроблено відділення конверсії природного газу та оксиду вуглецю (II) цеху синтезу аміаку. В роботі обґрунтовано вибір технологічної схеми парової конверсії природного газу. Наведено технічні вимоги до сировини та продукції – природного газу та аміаку. Обґрунтовано норми технологічних режимів, наведена технологічна схема та її опис.

Розраховано матеріальний та тепловий баланси виробництва. Розраховано трубчасту піч та шахтний реактор для процесу конверсії природного газу. Запропоновано заходи, що дозволяють забезпечити безпечні та нешкідливі умови праці. Проведено економічні розрахунки з визначенням собівартості продукту.

ABSTRACT

Explanatory note to DP: 96 pages; 29 tables; 4 figures; 30 sources.

Keywords: CONVERSION, METHANE, HYDROGEN, WATER VAPOR, CATALYST

Brief information about the process of catalytic conversion of methane in the production of ammonia, the basic physicochemical basis of the process and physicochemical properties of the starting materials, and such processes. The influence of temperature on the equilibrium constant of the main reaction to protect the tube furnace has been studied.

The technology of two-stage conversion of methane and carbon monoxide (II) is presented. The design and operation of the main devices is offered. A department for the conversion of natural gas and carbon monoxide (II) of the ammonia synthesis plant has been developed. The paper substantiates the choice of technological scheme of steam conversion of natural gas. Technical requirements for raw materials and products - natural gas and ammonia - are given. The norms of technological regimes are substantiated, the technological scheme and its description are given.

Material and thermal balances of production are calculated. A tubular furnace and a mine reactor for the natural gas conversion process have been calculated. Measures are proposed to ensure safe and harmless working conditions. Economic calculations were performed to determine the cost of the product.

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| Вступ..... | 4 |
| 1. Аналітичний огляд літературних джерел | 6 |
| 2. Характеристика сировини та готового продукту..... | 12 |
| 3. Фізико-хімічні основи процесу | 18 |
| 4 Кінетика процесів | 22 |
| 5. Опис технологічної схеми | 39 |
| 5.1 Дослідження технології конверсії метану та оксиду вуглецю (II) | 39 |
| 5.2 Технологічна схема конверсії метану та оксиду вуглецю (II)..... | 40 |
| 6. Опис основних апаратів..... | 44 |
| 7. Матеріальні розрахунки | 49 |
| 7.1 Розрахунок трубчастої печі | 49 |
| 7.2 Розрахунок конвертора метану другого ступеня | 53 |
| 7.3 Конвертор CO першого ступеня..... | 57 |
| 7.4 Конвертор CO другого ступеня..... | 59 |
| 8. Теплові розрахунки..... | 61 |
| 8.1 Тепловий баланс трубчастої печі..... | 61 |
| 8.2 Тепловий баланс конвертора метану другого ступеня..... | 66 |
| 8.3 Розрахунок теплового балансу конвертора CO першого ступеня..... | 69 |
| 8.4 Розрахунок теплового балансу конвертора CO другого ступеня..... | 70 |
| 9. Розрахунок основних апаратів | 73 |
| 9.1 Трубчаста піч..... | 73 |
| 9.2 Конвертора метану другого ступеня..... | 74 |
| 9.3 Конвертор CO першого ступеня..... | 75 |
| 10. Охорона праці | 77 |
| 10.1 Загальна характеристика умов здійснення технологічного процесу | 77 |
| 10.2 Промислова санітарія..... | 82 |
| 10.3 Заходи безпеки | 83 |

| | |
|---|----|
| 10.4 Пожежна безпека..... | 84 |
| 11. Техніко-економічне обґрунтування..... | 87 |
| 11.1 Виробнича програма підприємства..... | 87 |
| 11.2 Розрахунок вартості і потреби у сировині та матеріалах | 88 |
| 11.3 Визначення витрат і вартість енергоресурсів | 88 |
| 11.4 Розрахунок чисельності промислово-виробничого персоналу та річного фонду оплати праці | 88 |
| 11.5 Розрахунок собівартості продукції та прибутку | 92 |
| Висновки..... | 93 |
| Список джерел інформації | 94 |

ВСТУП

Аміак є одним з важливих сполук азоту, який відіграє дуже велику роль у житті на Землі. Азот входить у білки живих організмів, а його сполуки широко використовуються в усіх областях діяльності людини і, в першу чергу, у виробництві мінеральних добрив. За добу людина споживає 70-100 г білків, які вміщують 13-16 г азоту. Організм людини не може використовувати для синтезу білків азот мінерального походження, який являється найбільш розповсюдженим елементом: в земній корі він міститься в кількості близько 0,04 %, а його кількість в повітрі складає 78%. Тільки рослини, які забезпечують людей і тварин білками, здатні синтезувати білкові речовини безпосередньо з мінеральних сполук зв'язаного азоту: нітратів або амонійних сполук ґрунту. При інтенсивному сільськогосподарському виробництві продуктів харчування кількість зв'язаного азоту в ґрунті різко зменшується і потребує обов'язкового внесення азотних добрив.

У зв'язку з великим попитом людства в продуктах зв'язаного азоту (особливо азотних добрив) світове виробництво аміаку відноситься до великотоннажних виробництв, яке по загальному тоннажу поступається тільки виробництву сульфатною кислоти.

Виробництву азотних добрив і їх основи – аміаку, в Україні завжди приділялась першочергова увага. Економічність промислового способу виробництва водню обумовлюється використанням доступної та дешевої сировини, можливістю її переробки з високим виходом продукту належної якості та без шкідливих викидів в навколишнє середовище.

Сучасні агрегати синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу створені на основі останніх досягнень науки і техніки, що дозволило домогтися значного зниження енергетичних, матеріальних і капітальних витрат, забезпечити низьку собівартість продукції і високу продуктивність праці. Все це досягнуто внаслідок розробки вченими усього світу удосконалених енергетично-технологічних схем, які забезпечують високий коефіцієнт використання

сировини і палива, застосування високопродуктивного обладнання, більш ефективних відцентрових компресорів і циркуляційних насосів, більш активних, стабільних і селективних каталізаторів, нових ефективних поглиначів, комплексної автоматизації виробництва.

Удосконалення технології синтезу аміаку та його виробництва продовжується і зараз. Саме тому наведена проблема являється актуальною у сьогоденні, і полягає у створенні потужніших, ефективніших та економніших підприємств.

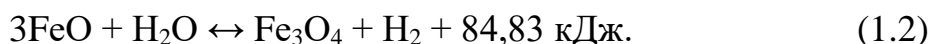
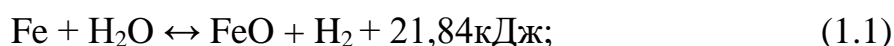
1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

Технологічний газ, придатний для синтезу аміаку, метанолу або для інших потреб промисловості, можливо отримувати практично з будь-якої вуглеводневої сировини: природного газу, попутних газів нафтодобування, газів переробки нафти; з нафти та її похідних - бензинів, мазутів, гудрону і тощо; із кам'яного та бурого вугілля, сланців, торфу і бітумінозних пісків, а також із води.

Але не кожен хімічний процес, який відбувається з утворенням водню, може бути покладено в основу промислового його отримання. Економічність промислового методу визначається застосуванням доступної і дешевої сировини, можливістю її переробки з високим виходом продукту потрібної якості та без утворення відходів [2].

До хімічних способів одержання водню, які знайшли застосування в промисловості, належать: залізопаровий, конверсія оксиду вуглецю (II) з водяною парою та конверсія вуглеводнів за допомогою різноманітних окиснювачів (O_2 ; H_2O ; CO_2).

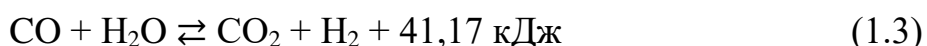
Найстаріший залізопаровий спосіб здобування водню ґрунтується на взаємодії заліза з водяною парою при температурі 1080 К згідно за реакціями:



При цьому в газову фазу з водяною парою, яка не прореагувала, виділяється водень, а сама контактна маса окислюється до Fe_2O_3 . Після того як відновлене залізо витрачається, період отримання водню змінюється періодом відновлення контактної маси за допомогою генераторного водяного газу, який одержують газифікацію твердого палива.

Унаслідок періодичності процесу залізопаровий спосіб відрізняється значними витратними коефіцієнтами, невеликою продуктивністю водневих

генераторів, низькою якістю водню, який виробляється, і тому сьогодні він не застосовується. Із хімічних методів виробництва водню найбільше розповсюдження до середини 50-х років ХХ століття мав метод конверсії оксиду вуглецю (II) водяною парою. Як початкову сировину використовували генераторні (водяний, повітряний, змішаний) газу. Власне кажучи, цей процес засновано на гетерогенно-каталітичній реакції:



при високих температурах (450 К - 720 К) у присутності каталізаторів.

Починаючи з середини 50-х років ХХ століття, завдяки розвитку видобутку природного газу існуючі заводи і ті, що тільки проектувались, почали переводити на виробництво водню або азотоводневої суміші за методом конверсії метану з використанням газоподібних окиснювачів (O_2 ; H_2O ; CO_2). І наразі водень отримують переважно цим способом. Суть процесу полягає в неповному каталітичному окисненні метану спочатку в оксид вуглецю (II) і водень (перша високотемпературна стадія) з подальшою каталітичною конверсією оксиду вуглецю (II) в водень (друга низькотемпературна стадія)[2].

Процес одержання водню з природного газу, який має 90 % – 98 % метану, відбувається шляхом взаємодії метану з киснем повітря або водяною парою, в результаті якої відбувається перетворення (конверсія) метану у водень за різними технологічними схемами. Найбільш розповсюдженими схемами являються три.

Схема А із використанням парової конверсії природного газу з послідовним дозуванням азоту за реакціями:

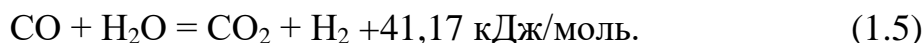


Схема Б з двоступеневою пароповітряною конверсією природного газу за реакціями:

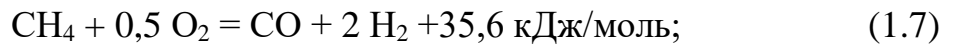
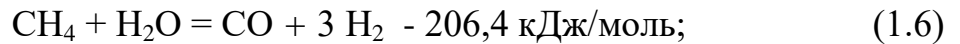
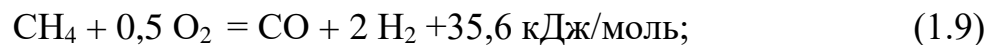


Схема В з високотемпературною кисневою конверсією природного газу за реакціями:



Як впливає з приведених технологічних схем, при взаємодії метану з водяною парою і киснем повітря (іноді збагаченим киснем) чи метану з технічно чистим киснем (з подальшим дозуванням необхідної кількості азоту) утворюється оксид вуглецю, який в свою чергу при взаємодії з водяною парою перетворюється (конвертує) у водень. Конверсію оксиду вуглецю, як правило, проводять окремою стадією.

У зв'язку з вичерпуванням світових запасів нафти та природного газу у перспективі вироблення технологічних газів і моторних палив повинно бути забезпечено газифікацією із зрідженням та гідрогенізацією низькосортних твердих палив.

Газифікація різноманітних марок кам'яного вугілля є універсальним методом його переробки [2].

Цю універсальність можна розглядати в трьох напрямках.

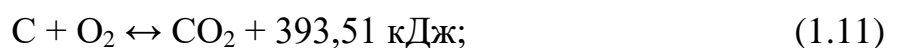
По-перше, газифікації піддають різноманітні тверді палива, починаючи з торфу та наймолодшого бурого вугілля і закінчуючи кам'яним вугіллям і антрацитом, незалежно від їх хімічного складу зольної частини, домішок сірки, розміру кусків, вологості та інших властивостей.

По-друге, методами газифікації твердого палива можна отримувати горючі гази будь-якого складу, починаючи з чистих водню, оксиду водню (II), метану, їх сумішей у різноманітних пропорціях, придатних для синтезу аміаку, метанолу, оксосинтезу, і закінчуючи генераторним газом, який можна використовувати для енергетичних установок різноманітних типів і призначення.

І по-третє, немало важливою особливістю методів газифікації твердого палива є їх масштабні зміни. Газогенераторні установки можуть обслуговувати великі хімічні комбінати, які випускають мільйони тонн на рік аміаку або метанолу, постачати горючий газ на ТЕЦ і в той же час забезпечувати газом невеликі автономні енергетичні та хімічні установки (наприклад, газогенераторні установки для автомобілів), селища і міста, невеликі машинобудівні, хімічні та інші заводи.

В залежності від типу окиснювача, що застосовується, при газифікації палива одержують повітряний, водяний, пароповітряний, парокисневий генераторний газ.

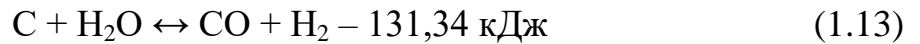
При утворенні повітряного генераторного газу в розпеченому шарі палива протікають реакції:



Реакцією (1.12) визначається рівноважний склад повітряного генераторного газу.

З підвищенням температури рівноважний вміст оксиду вуглецю (II) у повітряному газі зростає. Тому в практичних умовах процес здійснюють при температурі не нижче 927 °С. Теоретично повітряний чи киснево-повітряний генераторний газ повинен складатися з CO, CO₂ і N₂. Однак за рахунок наявності вологи, летучих і сірковмісних сполук у паливі в кінцевому генераторному газі містяться водень, метан і сірководень [3].

Водяний генераторний газ утворюється при взаємодії розпеченого шару палива з водяною парою по реакції



Оскільки ця реакція ендотермічна, температура шару палива в генераторі буде знижуватися. Для заповнення втрат теплоти необхідно припинити подачу водяної пари і подавати в генератор повітряне дуття. При цьому паливо згорає до CO_2 з виділенням теплоти і шар палива розігрівається. Отже, процес одержання водяного генераторного газу є періодичним і складається з двох основних фаз:

- 1) подача водяної пари (фаза газування);
- 2) подача повітря (фаза гарячого дуття).

При розрахунку рівноважного складу водяного газу варто враховувати, що поряд з основною реакцією відбувається взаємодія оксиду вуглецю (II), що утвориться, з водяною парою і воднем. В результаті цих реакцій у кінцевому газі можуть міститися оксид вуглецю (IV) і метан.

Реальний склад водяного газу залежить від температури, часу зіткнення реагентів (швидкості дуття) і властивостей палива, яке застосовується [3].

Особливість одержання водню електролітичним методом полягає в тому, що в одному апараті отримують у чистому вигляді і водень, і кисень. Світове виробництво водню на теперішній час досягає до 30 млн т на рік. Із цієї кількості 95 % використовується в хімічній промисловості, в тому числі для синтезу аміаку 55 % і метанолу 8,5 %. Кількість водню, що отримують електролітичним методом із води складає близько 3 % світового виробництва.

Електролітичний метод виробництва водню і кисню базується на реакції

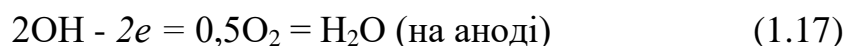
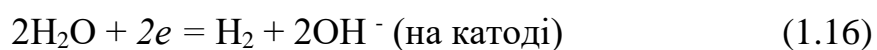


Чиста вода дуже незначно дисоціює на іони згідно з реакцією



Якщо через електроліт пропускати постійний електричний струм, то в цьому разі відбувається переміщення іонів до полюсів.

Негативно заряджені іони OH^- переміщуються до позитивного полюса (анод), а позитивно заряджені іони H^+ - до негативного полюса (катод). На катоді відбувається відновлення води з виділенням водню, на аноді вода окиснюється з виділенням кисню:



Ступінь дисоціації чистої води дуже незначна і її константа $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_1[\text{H}_2\text{O}] = K$, при 17°C дорівнює $0,56 \cdot 10^{-14}$, а при 27°C – $1,1 \cdot 10^{-14}$ [1].

2 ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ ТА ГОТОВОГО ПРОДУКТУ

Основною сировиною для виробництва аміаку є природний газ [2].

Для одержання синтез-газу і водню переважно використовується природний газ, що містить метан з домішками гомологів до C_5 (середній склад деяких вуглеводневих газів наведений у таблиці 2.1). У газі, що надходить з магістрального газопроводу, може міститися 50-200 г/м³ газового конденсату ($\geq C_5$) з точкою роси при тиску до 3,5 МПа приблизно від мінус 20 °С до мінус 23 °С. Після місцевого очищення вміст конденсату не повинен перевищувати 15-60 г/м³ (в залежності від сезону). У більшості випадків у природному газі стабільно міститься 93 % об. - 98 % об. CH_4 . Найбільш важливими характеристиками сировини є: середня молекулярна маса, вміст гомологів і домішок сполук сірки. Оскільки до складу реального газу входить не тільки метан, то зручно користуватися вуглецевим чи метановим еквівалентом n_c , що входить в усереднену формулу вуглеводневої сировини C_nH_{2n+2} і розраховується по формулі

$$n_c = (1C_1 + 2C_2 + 3C_3 + \dots + C_i) / 100, \quad (2.1)$$

де $C_1, C_2, C_3, \dots, C_i$ – концентрації компонентів газу, % об.

Таблиця 2.1 – Середній склад деяких вуглеводневих газів, % об.

| Газ | CH_4 | C_2H_6 | C_3H_8 | C_4H_{10} | C_5H_{12} та вище | CO_2 | CO | H_2 | N_2+Ar | n_c |
|-------------------------------------|--------|----------|----------|-------------|---------------------|--------|------|-------|----------|-------|
| Родовище природного газу: Бухарське | 95,2 | 2,3 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | - | - | 1,7 | 1,025 |
| Краснодарське | 92,9 | 6,0 | 0,4 | 0,5 | - | 0,1 | - | - | 0,1 | 1,082 |
| Дашавське | 98,7 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | - | 0,1 | - | - | 0,6 | 1,008 |

В технології аміаку практично на усіх стадіях використовуються каталізатори на основі металів та їх оксидів, для яких сірка і сірчисті сполуки є каталітичними отрутами. Це викликає необхідність очистки синтез-газу від сірчистих сполук до їхнього залишкового утримання менше 1 мг/м³. Крім того, сірчисті сполуки викликають також корозію апаратури, тому стадія очистки від них здійснюється поперед усім іншим технологічним стадіям [4].

Основним джерелом забруднення синтез-газу сірчистими сполуками є природний газ. В природному газі можуть бути присутні як неорганічні, так і органічні сірчисті сполуки. З неорганічних сполук природний газ містить тільки сірководень. Органічні сірчисті сполуки природного газу дуже різноманітні:

- 1) меркаптани, наприклад, метилмеркаптан CH_3SH , етилмеркаптан $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$;
- 2) важкі меркаптани, наприклад, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$;
- 3) сірковуглець CS_2 ;
- 4) оксидсульфід вуглецю COS ;
- 5) тіофен $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, тетрагідротіофен $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$;
- 6) сульфідів, наприклад, диетилсульфід $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-C}_2\text{H}_5$;
- 7) дисульфідів, наприклад, диетилдисульфід $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-S-C}_2\text{H}_5$.

В тих випадках, коли природний газ не містить сірчистих сполук, то їх штучно вводять, щоб надати йому специфічний запах. В якості одоранту використовується етилмеркаптан, який містить невелику кількість важких меркаптанів, сульфідів та дисульфідів (приблизно 5 % від загальної кількості).

Дослідженнями встановлено, що чим вище молекулярна маса сірчистих сполук, тим важче вони виділяються з газів. Важче всього виділяються тіофени, як циклічні сполуки з двома подвійними зв'язками, легше інших – етил- і метилмеркаптани і сірководень.

В залежності від джерела добування природного газу він може містити від 50 до 800 мг сірки на 1 м³.

Відома велика кількість різних методів очистки технологічних газів від сірки, до основних з яких відносяться:

- 1) хемосорбція активним поглиначем - оксидом цинку, або оксидом заліза;
- 2) адсорбція на активованому вугіллі або цеолітах;
- 3) мембранна очистка газів;
- 4) абсорбція рідкими поглиначами, наприклад, етаноламінами.

В технології аміаку найбільш поширене використання знайшли: хемосорбція оксидом цинку, адсорбція на цеолітах і мембранна очистка газів. При цьому через присутність в природному газі органічних сполук сірки перед очисткою, як правило, проводять їх гідрування.

Використання стадії гідрування обумовлено тим, що наявність в газі тіофенів, сульфідів, дисульфідів та інших високомолекулярних сірчистих сполук дуже знижує ступінь очистки газу і простого поглинання сірчистих сполук абсорбцією чи хемосорбцією недостатньо.

У виробництві аміаку звичайно здійснюють двохступеневу очистку: спочатку сірчисті сполуки гідрують на каталізаторі до сірководню, а потім поглинають останній оксидом цинку. Такий метод надійно забезпечує достатньо високу ступінь очистки. Його використовують тоді, коли природний газ містить сірчистих сполук до 50-100 мг сірки на 1 м³. Як що у природному газі більше 80-100 мг сірки на 1 м³, то застосовують після гідрування сірчистих сполук на другій стадії очистки поглинання сірководню на цеолітах, або абсорбцію рідкими поглиначами. В останні роки почав використовуватися також найбільш сучасний метод – мембранна очистка газів [2].

Склад синтез-газу у виробництві аміаку представлений у таблиці 2.2.

Вихідною сировиною є також повітря та водяна пара. Якість технологічного повітря, яке використовується в автотермічних реакторах, визначається наступними нормами (вміст в мг/м³, не більше): сірки – 0,05, галоїдів – 0,01, фосфору – 0,01. Вміст масла та пилу в повітрі не допускається.

Таблиця 2.2 – Склад синтез-газу у виробництві аміаку

| Стадія виробництва аміаку | Склад синтез-газу, % об. | | | | |
|------------------------------------|--------------------------|------|-----------------|-----------------|--------------------|
| | H ₂ | CO | CO ₂ | CH ₄ | N ₂ +Ar |
| Трубчата конверсія CH ₄ | 69,8 | 9,0 | 10,7 | 9,5 | 1,0 |
| Шахтна конверсія CH ₄ | 56,9 | 12,1 | 8,1 | 0,3 | 22,6 |
| Середньотемпературна конверсія CO | 60,3 | 3,0 | 15,6 | 0,3 | 20,8 |
| Низькотемпературна конверсія CO | 61,4 | 0,3 | 17,8 | 0,2 | 20,3 |
| Очистка від CO ₂ | 74,6 | 0,4 | 0,1 | 0,3 | 24,6 |
| Метанування | 74,2 | - | - | 0,8 | 25,0 |

Контроль чистоти водяної пари досягається ретельною очисткою природної води, рециркуляцією конденсату і режимом продувок котлових осадів. Крім того, застосовуються заходи боротьби з крапельним унесенням котлової води, яка є основним джерелом забруднення пари солями Na, Ca та Mg в котлах з тиском не більше 6 МПа. В котлах високого тиску (>10 МПа) основним джерелом забруднення є підвищена розчинність в парі механічних домішок, які містяться в живильній воді (частинки глини, кремнезему тощо), а також продукти корозії матеріалів обладнання.

Продуктом є аміак. При звичайній температурі – безбарвний газ з удушливим різким запахом і їдким смаком, який подразнює слизові оболонки.

Аміак дуже добре розчинний у воді. При кімнатній температурі й атмосферному тиску в 1 дм³ води розчиняється близько 750 дм³ газоподібного аміаку.

При звичайній температурі аміак стійкий. Дисоціація його на N₂ і H₂ у газовій фазі стає помітною при 1197 °С и вище, у присутності каталізатора він починає дисоціювати при 297 °С. Аміак – досить реакційно здатна речовина, що вступає в реакції приєднання, заміщення та окиснювання.

Якість технічного водного аміаку регламентується ГОСТ 9-77*, що передбачає випуск продукту А и Б. А – застосовується для промисловості і роздрібною торговою мережі; Б – для сільського господарства. Для отримання

водного аміаку марки А повинен застосовуватися паровий конденсат або хімічно очищена вода. Технічний водний аміак повинен відповідати нормам, зазначеним в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Норми для технічного водного аміаку

| Показники | Норма для марки | | |
|--|--------------------------|---|---|
| | А, вищий сорт | А, перший сорт | Б |
| Зовнішній вигляд | Прозора безбарвна рідина | Прозора рідина. Допускається незначна опалесценція | Прозора рідина. Допускається жовтуватий відтінок |
| Вміст аміаку, % не менш | 25 | 25 | 25 |
| Те ж саме в перерахунку на азот | Не нормується | Не нормується | 20,5 |
| Нелетучого залишку, г/дм ³ , не більш | 0,07 | 0,2 | Не нормується |
| СО ₂ г/дм ³ , не більш | Не нормується | Не нормується | 8 |
| Міді мг/дм ³ , не більш | Не нормується | Не нормується | 10 |

Якість рідкого аміаку регламентує випуск продукту трьох марок: А – для азотування, як холодоагент, для створення захисних середовищ; А_к – для постачань на експорт і транспортування по магістральному аміакопроводу; Б – для переробки в добрива і застосування в сільському господарстві безпосередньо як азотне добриво. Норми, яким повинна відповідати якість рідкого аміаку, представлені в таблиці 2.4.

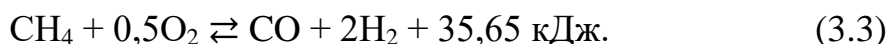
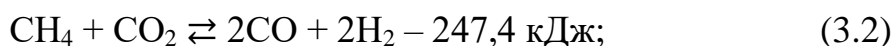
Таблиця 2.4 – Норми для рідкого аміаку

| Показники | Норма для марки | | |
|---|-----------------|----------------|------|
| | А | А _к | Б |
| Вміст аміаку, %, не менш | 99,96 | 99,6 | 99,6 |
| Вміст азоту, %, не менш | - | 82 | 82 |
| Вміст води, %, не більш | 0,04 | 0,2-0,4 | |
| Вміст мастил, мг/дм ³ , не більш | 2 | 2 | 8 |
| Вміст заліза, мг/дм ³ , не більш | 1 | 1 | 2 |
| Вміст СО ₂ , мг/кг, не більш | - | 30±10 | - |

Рідкий аміак перевозять у сталевих балонах, залізничних і автомобільних цистернах, водяним транспортом – у спеціально обладнаних танкерах, а також транспортують по аміакопроводах [4].

3 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ

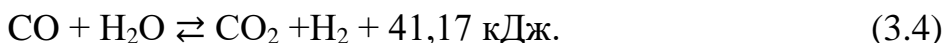
Водень та оксид вуглецю (II) отримують з вуглеводневих газів неповним окисненням їх водяною парою, оксидом вуглецю (IV) або киснем. Неповне окиснення метану перебігає по таким реакціям:



Ці реакції відбуваються у першу чергу, оскільки числові значення їх констант рівноваги в інтервалі температур 600-1100 К набагато більші за константи рівноваги реакцій конверсії метану з водяною парою. Відповідно до термодинамічних розрахунків, при дозуванні водяної пари, яка в два рази перевищує стехіометрію, гомологи метану практично повністю конвертуються при 673 - 773 К.

Вибір окиснювачів і їх можливі сполучення визначаються як цільовим призначенням процесу конверсії, так і техніко-економічними міркуваннями [5].

При термодинамічному дослідженні реакції конверсії метану з водяною парою обов'язково необхідно враховувати реакцію взаємодії утвореного оксиду вуглецю (II) з водяною парою, що відбувається одночасно:



Числові значення констант рівноваги $K_p^{3.1-3.3}$ і $K_p^{3.4}$ можна розрахувати для даної температури за рівняннями:

$$\lg K_p = -\frac{9840}{T} + 8,343 \cdot \lg T - 2,059 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,178 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 11,96; \quad (3.5)$$

$$\lg K_p^{3.4} = \frac{2217,5}{T} + 0,297 \cdot \lg T + 0,3525 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,0508 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 3,26. \quad (3.6)$$

Ендотермічний процес за реакцією (3.1) вигідно проводити при високій температурі, а екзотермічний процес за реакцією (3.4) - при низькій. Тому в практичних умовах одержання водню з природного газу здійснюється в два етапи. На першому етапі конверсію метану проводять при високих температурах (більше 1100К), щоб забезпечити високу ступінь перетворення метану в оксид вуглецю (II) і водень (об'ємний вміст залишкового метану не більше 0,5 %). На другому етапі при низьких температурах відбувається екзотермічна реакція - конверсія оксиду вуглецю (II) (середньо-температурна конверсія при температурі 600 - 650 К, низькотемпературна - при $T = 450 - 550$ К).

При виробництві водню для синтезу аміаку із H_2 і N_2 перший етап - конверсію метану - проводять у два ступеня: перший ступінь - парова конверсія в трубчастих печах з неповним перетворенням метану (об'ємний залишковий вміст метану 6 % – 8 %; другий ступінь – повітряна конверсія в шахтному конверторі. При цьому кисень повітря є окиснювачем метану, а азот входить у кінцевий склад азотоводневої суміші, яка потім надходить на синтез аміаку.

На ступінь перетворення метану істотно впливає використання надлишку водяної пари [3].

Виходячи із економічних міркувань, які пов'язані з використанням енергії стиснення природного газу, а також з метою зменшення розмірів апаратів, конверсію метану проводять при підвищеному тиску (1,5–4,0 МПа). При цьому для реакції (3.1), що перебігає зі збільшенням кількості молей, підвищення тиску зсуває рівновагу в несприятливий бік. Тому процес конверсії доводиться проводити при більш високих температурах. Щоб досягти такого ступеня перетворення при підвищеному тиску, необхідно збільшити температуру в конверторі від 1000 К до 1280 К.

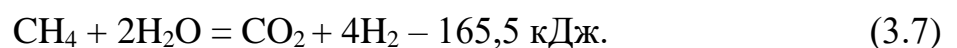
Неповне окиснення метану з утворенням оксиду вуглецю (II) і водню можливе з допомогою кисню як окиснювача за реакцією (3.3).

Суттєвою відмінністю процесу кисневої конверсії метану є його екзотермічність, що дозволяє проводити конверсію автотермічно, без підведення тепла із зовні. Значення констант рівноваги неповного окиснення метану киснем змінюється від $4,3 \cdot 10^{13}$ при 400 К до $1,5 \cdot 10^{11}$ при 1400 К. Ці значення настільки великі, що реакцію можна рахувати практично необоротною. Зміна температури процесу мало впливає на склад конвертованого газу. Важливим фактором є зміна мольного співвідношення $O_2:CH_4$. При значному надлишку кисню погіршується склад газу за рахунок збільшення вмісту CO_2 . Практично підтримується надлишок кисню від стехіометричного від 10 % до 25%.

Конверсія метану може бути здійснена сумішшю окиснювачів: кисню з водяною парою або кисню з водяною парою і оксидом вуглецю (IV). У тому випадку, коли очищений конвертований газ є сировиною синтезу аміаку, до цих сумішей окиснювачів додають повітря як джерело азоту для утворення азотоводневої суміші.

У практичних умовах парова, вуглекислотна та пароповітряна конверсія проводиться в трубчастих реакторах з підведенням теплоти за рахунок спалювання частини природного газу, що зумовлено ендотермічністю процесу. Парокисневоповітряну конверсію проводять у шахтних конверторах в один ступінь [5].

При використанні як початкової сировини метану і водяного пару реакція протікає за рівнянням (3.1). При надлишку водяної пари реакція протікає за рівнянням:



Реакцію (3.7) можна розглядати як результат накладення реакції (3.1) на реакцію взаємодії CO з водяною парою за реакцією (3.4).

Значення констант реакцій розраховане за рівнянням 3.5 для реакцій K_p' (3.1), K_p'' (3.7) і K_p''' (3.4) залежно від температури приведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Значення констант реакцій при різних температурах

| Температура, К | K_p' | K_p'' | K_p''' |
|----------------|-----------------------|--------------------|----------|
| 800 | $3,112 \cdot 10^{-2}$ | 0,126 | 4,038 |
| 900 | 1,3071 | 2,879 | 2,204 |
| 1000 | $2,6631 \cdot 10$ | $3,649 \cdot 10$ | 1,374 |
| 1100 | $3,1487 \cdot 10^2$ | $2,959 \cdot 10^2$ | 0,9444 |
| 1200 | $2,4852 \cdot 10^3$ | $1,723 \cdot 10^3$ | 0,6966 |
| 1300 | $1,4237 \cdot 10^4$ | $2,759 \cdot 10^3$ | 0,5435 |
| 1400 | $6,4541 \cdot 10^4$ | $2,821 \cdot 10^4$ | 0,4406 |

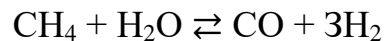
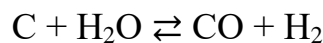
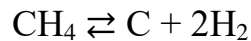
Константа рівноваги (3.1) визначає кількість метану, що не прореагував, а також сумарну кількість отриманого оксиду вуглецю (II) і водню. Співвідношення ж між цими компонентами (CO і H_2) регулюється реакцією (3.4) взаємодії CO з водяною парою, рівновага якої при даній температурі залежить в основному від кількості водяної пари в системі.

З метою отримання максимального виходу водню процес конверсії метану слід було б вести по реакції (3.7) одноступінчато з безпосереднім отриманням водню і оксиду вуглецю (IV). Проте такий процес термодинамічно невигідний, оскільки вимагає надмірно великих витрат пари. Крім того, при понижених температурах конверсії в продуктах реакції залишається багато метану, що не прореагував, а при підвищених – в газі міститься велика кількість оксиду вуглецю (II).

Таким чином, дослідження конверсії метану водяною парою дало можливість зрозуміти цей процес та встановити, що його необхідно проводити в два ступеня, що і пропонується в даній роботі.

4 КІНЕТИКА ПРОЦЕСІВ

У промислових умовах застосовуються різноманітні методи каталітичної конверсії метану водяною парою або її сумішами з киснем і оксидом вуглецю (IV). Вивчення кінетики даного процесу є дуже важливим етапом досліджень, оскільки вони пов'язані з розрахунком реакторів конверсії метану. Великий цикл досліджень у цьому напрямку було проведено вченими ДІАПу. Ними було встановлено, що в умовах гетерогенно-каталітичного процесу конверсія метану з водяною парою проходить послідовно через такі проміжні стадії:



Наведений механізм процесу підтверджується тим, що на каталізаторі відбувається розпад метану на елементи, а також тим, що при недостатці водяної пари на каталізаторі відкладається вуглець.

Швидкість реакції метану з водяною парою на нікелевому каталізаторі в інтервалі температур 670 -970 К, за даними А.Г. Лейбуш, описується таким диференціальним рівнянням:

$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = K \cdot \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{10 \cdot P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (4.1)$$

де $P_{\text{CH}_4}, P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{H}_2}$ - парціальні тиски відповідних компонентів;

K - константа швидкості реакції;

τ - час реакції.

Температурна залежність швидкості реакції в зазначеному вище інтервалі температур має вигляд:

$$K = 1,3 \cdot 10^{18} \cdot e^{\frac{96,3}{R \cdot T}}, \quad (4.2)$$

де K - константа швидкості реакції;
 96,3 - енергія активації, кДж/моль;
 R - газова стала, Дж/(моль·К).

І.М. Бодров, Л.О. Апельбаум, М.І. Тьомкін досліджували кінетику конверсії метану з водяною парою на нікелевому каталізаторі при температурах 1070 і 1170 К та дійшли висновку, що дослідні дані задовільно описуються таким рівнянням:

$$W = K \frac{P_{\text{CH}_4}}{1 + a \cdot \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right) + b \cdot P_{\text{CO}}}, \quad (4.3)$$

де K – швидкість реакції.

Причому при 1070 К $a = 0,5$; $b = 2$; при 1170 К $a = 0,2$; $b = 0$.

Ці ж автори при вивченні кінетики на наносному нікелевому каталізаторі показали, що макрокінетика парової конверсії метану відповідає внутрішньодифузійному режиму, а швидкість реакції W , моль/с на 1 м^3 каталізатора, визначається формулою:

$$W = \eta \cdot K \cdot P_{\text{CH}_4}, \quad (4.4)$$

де η – фактор ефективності, який ураховує масопередачу;

K – істинна константа швидкості реакції (при відсутності внутрішньодифузійного гальмування);

P_{CH_4} - парціальний тиск метану, МПа.

Фактор ефективності залежить від відношення розміру зерна до глибини перебігу реакції у внутрішній об'єм зерна каталізатора. За даними цих же авторів, дана величина для каталізатора діаметром 1,2 мм становить усього 0,04 мм. При розмірі частинок каталізатора 6,4 мм $\eta = 0,216$, а при 0,51-0,58 мм $\eta = 0,954$, тобто згідно з наведеними значеннями η каталізатор працює невеликим поверхневим шаром. Таким чином, не більше 5 % - 8 % нікелю, який міститься в каталізаторі, бере участь у каталітичному процесі. Однак якщо ввести фактор ефективності в константу швидкості реакції, то (4.4) набуває вигляду:

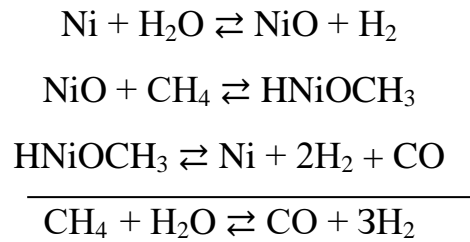
$$W = K \cdot P_{\text{CH}_4} \quad (4.5)$$

Для каталізаторів марки ДІАП константа швидкості реакції K визначається з рівності:

$$K = 2,1 \cdot 10^4 \cdot S \cdot e^{\frac{19400}{RT}}, \quad (4.6)$$

де S – питома поверхня каталізатора, $\text{см}^2/\text{г}$.

Великий цикл робіт з дослідження кінетики процесу конверсії метану водяною парою було виконано співробітниками Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" під керівництвом академіка НАН України В.І. Атрощенко. Дослідження проводили під атмосферним і підвищеним тиском на наносних нікелевих каталізаторах марки ДІАП. Найбільш імовірним автори пропонують окиснювально-відновлювальний механізм процесу конверсії, який проходить через проміжні реакції взаємодії реагентів з активним компонентом каталізатора - нікелем. Деталізований механізм процесу конверсії можна виразити такими рівняннями:



Сумарну швидкість конверсії метану з водяною парою визначає реакція, яка приводить до утворення активної проміжної сполуки. Припустивши, що швидкість цієї реакції пропорційна поверхневій концентрації активної проміжної сполуки, і визначивши концентрацію з умов рівноваги реакції, отримати таке кінетичне рівняння:

$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \cdot \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_p \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2}}, \quad (4.7)$$

де K_p - константа рівноваги реакції.

Якщо це рівняння перетворити в лінійне, спростити його, а також врахувати, що при незначному надлишку водяної пари в початковій суміші можна вважати $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$, то в цьому разі набуде вигляду:

$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \cdot \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (4.8)$$

Після виконання інтегрування маємо:

$$\tau = \frac{3 \cdot P}{k \cdot (3 + a)} \cdot \left[\ln \left(\frac{1 + a + 2x}{(1 - x) \cdot (1 + a)} \right) - \frac{x \cdot (3 + a)}{1 + a + 2x} \right], \quad (4.9)$$

де τ - час контактування;

P - тиск, при якому здійснюється конверсія;

k - константа швидкості реакції;

x - ступінь перетворення CH_4 ;

a - співвідношення $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$.

Кінетичні рівняння, які наведені вище в диференціальній формі, для використання їх в інженерних розрахунках повинні бути проінтегровані. Крім того, для оборотних реакцій обов'язково потрібно враховувати залежність швидкості реакції від швидкості прямої та зворотної реакції. З урахуванням впливу зворотної реакції кінетичне рівняння конверсії метану з водяною парою матиме вигляд:

$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \cdot \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}} \cdot \left[1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \right], \quad (4.10)$$

де K_p – константа рівноваги реакції.

Константа швидкості реакції залежно від температури описується рівнянням:

$$k = 2,03 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{90850}{R \cdot T}}, \quad (4.11)$$

Таким чином, для заданих технологічних параметрів конверсії метану можна розрахувати час контактування для досягнення заданого ступеня перетворення метану, а також об'єм необхідної кількості каталізатора:

$$V_k = \tau \cdot \frac{V_0 \cdot (1+n) \cdot P^0 \cdot T}{3600 \cdot P \cdot \alpha \cdot 273}, \quad (4.12)$$

де V_k – об'єм каталізатора, який завантажується в конвертор, м^3 ;

V_0 – годинний об'єм початкового сухого газу при нормальних умовах, $\text{м}^3/\text{год}$;

n – співвідношення об'ємів $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{CH}_4]$ в початковому газі;

α – частка вільного об'єму каталізатора (приймається 0,5);

P° і P - стандартний і загальний тиск, Па;

T – температура, К.

У розрахункову кількість каталізатора через наявність байпасів і так званих "мертвих зон" вносять поправку шляхом множення розрахованого значення V_k на коефіцієнт запасу в межах 1,4-1,8 [2].

Кінетика конверсії метану іншими окиснювачами (CO_2 ; O_2) вивчена меншою мірою. Вуглекислотна конверсія метану дуже близька до парової. Емпіричне рівняння для розрахунку константи швидкості має вигляд:

$$k = 2,66 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{73,0}{RT}}.$$

Що стосується окиснення метану киснем у межах температур 1000 К - 1400 К, враховуючи практично необоротність цієї реакції, сумарну швидкість можна описати рівнянням:

$$W = K \cdot [\text{CH}_4]^m \cdot [\text{O}_2]^\ell, \quad (4.13)$$

де W – сумарна швидкість, моль/(мл·с);

K – константа швидкості реакції;

$[\text{CH}_4]$, $[\text{O}_2]$ – концентрація метану й кисню, мольн. част.;

m і ℓ – порядки реакції відповідно за метаном і киснем.

Кількість і склад продуктів, які отримуються при окисненні метану киснем, значною мірою залежить від температури, тиску і співвідношення $[\text{O}_2] : [\text{CH}_4]$ в початковій суміші.

Кінетику реакції конверсії монооксиду вуглецю на різних каталізаторах при атмосферному і підвищеному тисках вивчали багато авторів. Однак до теперішнього часу немає універсального кінетичного рівняння, що було б

справедливим у широкому інтервалі значень технологічних перемінних параметрів.

Дослідженнями І. П. Кирилова і В. Ф. Саксина були встановлені кінетичні закономірності процесу на різних, активованих домішками, середньотемпературних каталізаторах. Авторами відзначено, що зміна вмісту водню у вихідній суміші не впливає на швидкість реакції, а оксид вуглецю (IV) гальмує її. Ці автори, вважаючи гальмуючою стадією - окислювання поверхні каталізатора, вивели диференціальне рівняння швидкості реакції:

$$w = k_1 p_{H_2O} \left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} \right)^{0.5} - k_2 p_{H_2} \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)^{0.5} . \quad (4.14)$$

Виходячи з цього рівняння, І. П. Кирилов вивів інтегральне рівняння:

$$k\tau = \frac{2}{(2n - a_0 \cdot x)} M_{(x)} , \quad (4.15)$$

де k – константа швидкості прямої реакції;

τ – час контактування, с;

a_0 – вміст CO у вихідному сухому газі, частки одиниці;

n – співвідношення водяної пари до сухого газу у вихідній суміші;

x – степінь перетворення CO , частки одиниці;

$M_{(x)}$ – множник, що залежить від x і співвідношення CO_2 до CO , яке дорівнює;

c_0 – вміст CO_2 у вихідному газі, частки одиниці.

В. І. Атрощенко і О. Я. Лобойко прийшли до висновку, що швидкість реакції під тиском на залізохромовому каталізаторі з добавками лужних активаторів гальмується оксидом вуглецю(IV), який утворюється, і чим нижче температура реакції, тим значно більше це гальмування. Реакція має нульовий

порядок по водню у всьому діапазоні досліджених температур і тисків. Якщо реакція конверсії протікає у віддалі від стану рівноваги і співвідношення водяної пари до сухого газу вище стехіометричного, то по компоненту H_2O порядок відповідає нульовому [2].

Цими ж авторами отримані дані по визначенню порядків реакції конверсії монооксиду вуглецю (II) – загального (z) і по CO (m) наведено у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Порядок реакції конверсії монооксиду вуглецю.

| Степінь перетворення $CO \alpha, \%$ | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Загальний порядок z | 0,480 | 0,492 | 0,496 | 0,500 | 0,498 | 0,494 |
| Порядок по CO m | 1,050 | 1,042 | 1,056 | 1,043 | – | – |

Середнє значення z виявилось близьким до 0,5, у той час як значення m відповідає першому порядку [6].

Таким чином, на підставі експериментально знайдених показників приватних порядків реакції по всіх компонентах, з урахуванням протікання зворотної реакції кінетичне рівняння, що описує швидкість процесу, буде мати вид:

$$w = K \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}^{-r}} M_{(\alpha)}, \quad (4.16)$$

де r – порядок реакції по CO_2 , що залежить від температури, який відповідає рівнянню:

$$r_{CO_2} = 21.45 \cdot 10^3 \cdot T^{-1.785}, \quad (4.17)$$

де T – температура, К;

$M_{(\alpha)}$ – множник, що враховує протікання зворотної реакції. Його визначають по співвідношенню:

$$M_{(\alpha)} = 1 - \frac{K_1}{K_2}, \quad (4.18)$$

де K_1 – константа рівноваги реакції;

K_2 – константа того ж виду, що і константа рівноваги, однак для її визначення підставляються не рівноважні, а поточні концентрації компонентів.

Кінетичне рівняння було перевірено по показниках роботи промислових реакторів і показало високу стабільність значення константи швидкості реакції, що відзначено і іншими авторами, тому цілком може застосовуватися для розрахунків конверторів як при атмосферному, так і при підвищеному тисках [6].

Дослідження, проведені Г. Г. Щибрей, М. М. Морозовим і М. І. Темкіним на середньотемпературному залізохромовому і низькотемпературному цинк-хромомідному каталізаторах, показали, що швидкість реакції відповідає залежності:

$$w = k \frac{p_{CO} p_{H_2O} - K p_{H_2} p_{CO_2}}{A p_{H_2O} - p_{CO_2}}, \quad (4.19)$$

де w – швидкість реакції;

k – константа швидкості прямої реакції;

K – константа рівноваги;

A – коефіцієнт, що залежить від температури.

Для залізохромового каталізатора:

$$\lg A = -\frac{8800}{4.57T} + 2.31. \quad (4.20)$$

Дослідження, виконані на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ “ХП”, по вивченню кінетичних закономірностей конверсії CO(II) на залізахромовому активованому каталізаторі при температурах 590 К - 770 К в інтервалі тисків 5,88÷9,8 МПа, свідчать про те, що підвищення тиску незначно зменшує поточну степінь перетворення монооксиду вуглецю, але суттєво впливає на продуктивність процесу конверсії монооксиду вуглецю. В даному випадку продуктивність одиниці об’єму каталізатора описується рівнянням:

$$z = z_0 \cdot \sqrt{p}, \quad (4.21)$$

де z_0 – продуктивність одиниці об’єму каталізатора при тиску 1 МПа;

z – теж саме, але при тиску p , МПа;

p – тиск, МПа.

Таким чином, можна зробити висновок, що на сьогодні є принаймні два кінетичних рівняння (3.2÷3.5), які можна використовувати для розрахунку промислових конверторів конверсії монооксиду вуглецю з водяною парою [2].

Сьогодні на азотно-тукових заводах України для конверсії метану застосовують такі марки каталізаторів, які у свій час були розроблені Державним інститутом азотної промисловості (ДІАП) і випускаються за удосконаленою технологією АТ НВК Алвіго-КС (м. Сєверодонецьк):

- 1) для пароповітряної конверсії газоподібних вуглеводнів - ДІАП-3- 6Н, ДІАП-8С;
- 2) для захисного шару каталізаторів конверсії вуглеводнів - ДІАП-14С;
- 3) для парової, паровуглекислотної конверсії вуглеводнів - К-905.

Ці каталізатори є наносними: як активний компонент у них вжито NiO, а як носій α -Al₂O₃. Вони відзначаються високою міцністю й термостабільністю. У каталізатор К-905 вводиться промотор - оксид лантану, який запобігає його науглецюванню й підвищує питому активність нікелю, тому він може працювати при знижених співвідношеннях "пара : вуглець" [6].

У країнах СНД (в основному в Росії) випускаються такі нікелеві каталізатори наносного типу: ДІАП-3; ДІАП-3-6Н; ДІАП-8, КСН-2 і змішаного типу ДІАП-16. Каталізатори за призначенням можна розподілити на дві групи: каталізатори ендотермічної конверсії метану в трубчастих печах і каталізатори автотермічної конверсії в шахтних реакторах.

Каталізатор ДІАП-16 використовується для парової або паровуглекислотної конверсії метану під тиском до 4 МПа. Аналогом цього каталізатора є змішаний кальцій-алюмінієвий каталізатор зарубіжного зразку фірми ССІ (США), до якого інколи додають титанат кальцію. Такі каталізатори містять 23 % - 26 % нікелю, тобто в 2-3 рази більше, ніж каталізатори наносного типу. Вони мають порівняно високу активність, але, на відміну від каталізаторів наносного типу, ці каталізатори втрачають міцність при нагріванні на повітрі до температур понад 1073 К. Наприклад, каталізатор С-Н-2S втрачає від 15 % до 40% початкової міцності при нагріванні на повітрі до 1173 К. Змішані каталізатори за рахунок високого вмісту нікелю в більшій мірі втрачають міцність при їх відновленні, а при нагріванні в окиснювальному середовищі більш активно утворюють шпінелі або тверді розчини, що призводить до зниження їх активності й підвищення температури початку відновлення [7].

Сучасні каталізатори наносного типу містять від 7,5 % до 12 % NiO на керамічному корундовому носії з α -Al₂O₃, який застосовується в чистому вигляді або з домішками лугового характеру від 0,2 % до 2 %. Наприклад, таким каталізатором є каталізатор марки ДІАП-17 або каталізатор С-П-9 фірми ССІ. Носій останнього каталізатора в умовах експлуатації практично не реагує з такими компонентами реакційного середовища, як H₂O або CO₂. Цей каталізатор після нагрівання до 1173 К у середовищі повітря втрачає не більше

5 % початкової міцності, а після відновлення воднем при 1073 К - не більше 10 % - 15 %. Каталізатори наносного типу є термостабільними й нечутливими до обробки вологою парою. Крім носіїв із корунду, використовують також алюмомагнійову шпінель $MgAl_2O_4$. Каталізатор на цьому носії за рахунок підвищеної адсорбції водяної пари на шпінелі має високу селективність, але дуже чуткий до дії на нього водяної пари при температурах, нижчих 673 К.

При тисках конверсії метану до 0,3 МПа застосовують виключно каталізатори наносного типу ДІАП-3, які приготовлені методом екструзії. При тисках до 2,0-2,5 МПа й об'ємних швидкостях до 1000 год. використовують каталізатори двох типів: змішаний ДІАП-16 або екструдовані наносні каталізатори з підвищеною активністю ДІАП-8 і КСН-2. При автотермічній конверсії метану, яка здійснюється в шахтних конверторах після трубчастої печі найбільше поширення отримали екструдовані наносні каталізатори. Характерною, особливістю шахтних конверторів, які працюють під тиском 2,0-4,0 МПа, є те, що вони характеризуються підвищеною реакційно-гідродинамічною нестійкістю. Зі збільшенням тиску процесу конверсії метану амплітуда коливань температур у газовому потоці зростає. Тому під впливом різких теплових ударів може відбуватися руйнування найменш міцних гранул у "лобовому" шарі, що супроводжується усадкою об'єму каталізатора, підвищенням гідравлічного опору та зростанням імовірності згорання дифузора змішувача. Недостатня термостійкість каталізаторів марки ДІАП-3 не дозволяє використовувати їх у шахтних конверторах, які працюють при підвищеному тиску. На заміну цих каталізаторів були розроблені нові більш удосконалені - ДІАП-8 і КСН-2. За рахунок додавання в носій випалюючого пороутворювача виникає крупнопориста структура, яка надає каталізатору високі показники термостійкості й активності. У парокисневоповітряних конверторах метану під тиском 2,0 МПа термін роботи каталізатора ДІАП-8 становить 2-3 роки [8].

Глиноземний носій каталізатора КСН-2 готується із застосуванням домішки доломіту (3 % CaO та 1 % MgO), а також домішки порошку наф-

тового коксу, яка вигоряє. Тому він має високу термостійкість і міцність, але містить цілий ряд домішок, які знижують вогнетривкість та активність, що обмежує його застосування.

Усі каталізатори, які вживаються в процесі конверсії метану, підлягають відновленню для переведення NiO в Ni, яке здійснюється воднем при температурі 670 К. З цією метою можливо також застосовувати суміш метану з водяною парою, але при цьому процес відновлення необхідно проводити при більш високих температурах 870 К - 1070 К. Якщо в процесі приготування каталізатора утворився алюмінат нікелю (шпінель), то його відновлення проходить дуже повільно і також потребує підвищених температур. Щоб запобігти зниженню активності каталізатора, вміст домішки оксиду кремнію в носії не повинен бути більш ніж 0,5 %, оскільки при температурі вище 1170 К нікель утворює з SiO₂ неактивний силікат нікелю. Не бажана також присутність сульфату кальцію, який при відновленні може виділяти сірководень, котрий отруює каталізатор [2].

Нікелеві каталізатори конверсії метану дуже чутливі до впливу на них сполук сірки. Сірководень або сіркоорганічні сполуки, які містяться в початковому газі, реагують із каталізатором з утворенням NiS. Сірководень та органічні сполуки сірки діють на каталізатор однаково, оскільки останні в умовах процесу конверсії метану перетворюються в H₂S.

На сучасних установках перед конверсією метану передбачається тонка очистка природного газу від сірчаних сполук за допомогою каталітичного гідрування сіркоорганічних сполук на кобальт-молібденовому каталізаторі при температурі близько 670 К. При цьому сірка виділяється у вигляді H₂S, який ще до подавання природного газу на конверсію поглинається в апаратах сорбентом, що є активним оксидом цинку (ZnO) і випускається під маркою ДІАП-10. У деяких випадках застосовують біфункціональний каталізатор, який дозволяє в одному реакторі провести і гідрування сіркоорганічних сполук, і адсорбцію H₂S.

Тривалий час для конверсії СО використовували каталізатор на основі Fe_2O_3 . Потім він був удосконалений за рахунок уведення в нього оксиду хрому, який перешкоджав росту кристалів Fe_2O_3 , що дозволило підвищити строк служби каталізатора до трьох і більше років. Як середньотемпературні, так і низькотемпературні каталізатори в Україні випускаються на НВК Алвіго-КС в м. Сєверодонецьку. Технічні характеристики середньотемпературних каталізаторів наведено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Технічні характеристики каталізаторів СТК

| Показник | СТК-СМТ | СТК-СМФ | СТК-І | СТК-СФ |
|---|-------------|-------------|------------|------------|
| Зовнішній вигляд | Таблетки | Таблетки | Екструдати | Екструдати |
| Розмір, мм | 9x6 або 6x5 | 9x6 або 6x5 | Ø 5 або 7 | Ø 5 або 7 |
| Насипна щільність, кг/дм ³ | ≤ 1,4 | ≤ 1,3 | ≤ 1,3 | ≤ 1,3 |
| Механічна міцність при роздавлюванні, МПа | ≥ 2,5 | ≥ 2,0 | ≥ 2,0 | ≥ 2,0 |
| Вміст, %: | ≥ 83,0 | ≥ 83,0 | ≥ 88,0 | ≥ 83,0 |
| Fe ₂ O ₃ | ≥ 7,5 | ≥ 7,5 | ≥ 7,0 | ≥ 7,5 |
| Cr ₂ O ₃ | ≥ 2,0 | > 2,0 | - | - |
| CuO | ≤ 0,05 | ≤ 0,05 | ≤ 0,05 | ≤ 0,05 |

Активною фазою залізохромових каталізаторів є Fe_2O_3 (магнетит), який утворюється в процесі відновлення каталізатора. У каталізаторі з'являється твердий розчин $\text{Fe}_3\text{O}_4 \times \text{Cr}_2\text{O}_3$ шпінельного типу: відбувається заміщення іонів Fe^{3+} в кристалічній решітці Fe_3O_4 іонами Cr^{3+} . Оксид хрому розглядається як стабілізатор активного компонента. Надлишок оксиду хрому у вільній фазі знижує активність каталізатора (це можливо, якщо оксиду хрому в каталізаторі буде більш ніж (10 % -15 %)).

Щоб забезпечити тривалу стійку роботу залізохромових каталізаторів, необхідно правильно їх транспортувати, зберігати, завантажувати в конвертор

і відновлювати, а також дотримуватись технологічного регламенту при експлуатації, не допускати потрапляння на каталізатор шкідливих домішок.

Перед експлуатацією каталізатор обов'язково підлягає відновленню реакційною газовою сумішшю при об'ємній швидкості 150-200 год⁻¹. Відновлення каталізатора починається вже при температурі 440 К – 450 К і відбувається зі значною швидкістю. Піднімання температури після нагрівання до 440 К і подачі реакційної газової суміші (після конверсії метану) здійснюється приблизно зі швидкістю 310 К – 320 К у годину. Тиск також піднімають поступово. Відновлення закінчується при 600 К. Під час проведення відновлення необхідно враховувати, що нагрівання вище 770 К не допускається, оскільки це приводить до зниження активності: при 820 К – 870 К - до часткової, а при 900 К – 950 К - до значної, що зумовлено зміною фазового складу каталізатора.

Залізохромові каталізатори дуже стійкі при їх експлуатації протягом 4-5 років. Норма їх витрати становить 0,05-0,06 кг/т NH₃. Основною причиною їх перевантаження є зниження механічної міцності та здрібнювання каталізатора, що приводить до значного зростання опору його шару. Для забезпечення стійкої роботи залізохромового каталізатора необхідно виключити можливість потрапляння на нього таких домішок, як фосфор, кремній, бор; концентрація в газі сажі та пилу не повинна бути більшою 1 мг/м³, солевміст у водяній парі й конденсаті має становити не більш як 2,5 мг/л, а вміст кремнію і хлору – 0,1 мг/л.

На сучасних установках двоступеневої конверсії оксиду вуглецю з водяною парою на другому ступені застосовуються низькотемпературні каталізатори на основі оксидів міді, цинку, хрому й алюмінію, які свого часу були розроблені співробітниками ГИАП (Росія). Випускаються вони під маркою НТК-4 і НТК-8. Науково-виробнича компанія "Алвіго-КС" (м. Северодонецьк, Україна) випускає каталізатори НТК під маркою КСО-С і СНК-2. Що стосується зарубіжних каталізаторів, то найбільш поширені з них: С-18-1, С-18-3, С-18-НС (фірма ССІ), 52-1 (фірма ІСІ), LSK (фірма Топсьо),

1960, 1962 (завод Лейна, Німеччина). У табл. 4.3 наведено технічні характеристики низькотемпературних каталізаторів.

Перед експлуатацією низькотемпературний каталізатор підлягає відновленню воднем. Цей процес супроводжується виділенням великої кількості тепла (1050 кДж/кг каталізатора). У зв'язку з цим газ-відновлювач розбавляють інертним газом (як правило, це - азот). Для зменшення витрат він підлягає циркуляції.

Таблиця 4.3 – Технічні характеристики каталізаторів марки НТК, які випускаються НВК "Алвіго-КС" (Україна) [1]

| Показник | КСО-С | СНК-2 |
|---|------------|-------------|
| Зовнішній вигляд | Екструдати | Таблетки |
| Розміри, мм | 5 x (4-20) | 5×5 або 6×4 |
| Насипна щільність, кг/дм ³ | 1,1-1,2 | 1,3-1,4 |
| Механічна міцність: при роздавлюванні по твірній, МПа | - | ≥3,0 |
| на розколювання по діаметру, кг/мм | >1,5 | - |
| Вміст, % мас.: | | |
| CuO | 36-46 | 35-45 |
| ZnO | 23-33 | 35-5 |
| Al ₂ O ₃ | ≥17 | 8-12 |
| Активність, ступінь конверсії СО при T=150 °С, % | ≥92 | ≥92 |

Аналіз наведених табличних даних показує, що до складу всіх каталізаторів низькотемпературної конверсії СО входять оксиди міді, цинку, алюмінію і хрому. У невідновленому стані каталізатор неактивний. У процесі відновлення CuO переходить у металічну мідь, яка і є власне каталізатором. Роль стабілізуючих домішок виконують оксиди цинку, хрому й алюмінію. При виборі домішок треба враховувати їх здатність зв'язувати шкідливі компоненти, які містяться в газі, що дозволяє таким чином захистити активний компонент каталізатора від отруювання. Подібну роль у каталізаторах низькотемпературної конверсії СО виконує ZnO, який поглинає сполуки сірки

й хлору. Невелика кількість оксиду хрому й алюмінію, крім стабілізуючої дії, підвищує міцність каталізатора.

Отрутами для низькотемпературних каталізаторів є сполуки сірки, хлору, фосфору, кремнію. Негативно впливає на роботу каталізатора при сутність у газі пилу. Отрутна дія хлору набагато сильніша, ніж сірки. При вмісті в каталізаторі 0,02 % хлору активність його знижується на 30 % – 50 %. Для нормальної роботи каталізатора регламентують вміст домішок у газі, водяній парі та конденсаті. Концентрація пилу в газі повинна бути не більше 1 мг/м^3 , а у водяній парі і конденсаті – не більше 1 мг/л , вміст сірки в газі – не більше $0,2 \text{ мг/м}^3$, а хлору – не більше $0,02 \text{ мг/м}^3$. Щоб запобігти потраплянню отрут на каталізатор, розроблені поглиначі каталітичних отрут, які працюють при температурі $270 \text{ К} - 330 \text{ К}$ та об'ємній швидкості $10000-20000 \text{ год}^{-1}$.

Відновлений низькотемпературний каталізатор пірофорний, тому перед вивантаженням з реактора його слід окиснити повітрям, яке дозують 1 % об. у циркуляційний азот [3].

5 ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ

5.1 Дослідження технології конверсії метану та оксиду вуглецю (II)

На основі аналітичного та патентного пошуку було встановлено, що для збільшення продуктивності за кінцевим продуктом фірмою Хальдор Топсе (Данія) необхідно використовувати реактор теплообмінного риформінгу (НТЕР) (див. рис 5.1) . Отримання синтез-газу по реакції риформінгу за рахунок тепла газу дозволяє ефективно використовувати цінну теплову енергію газу, що виходить з основного відділення риформінгу, для підвищення продуктивності.

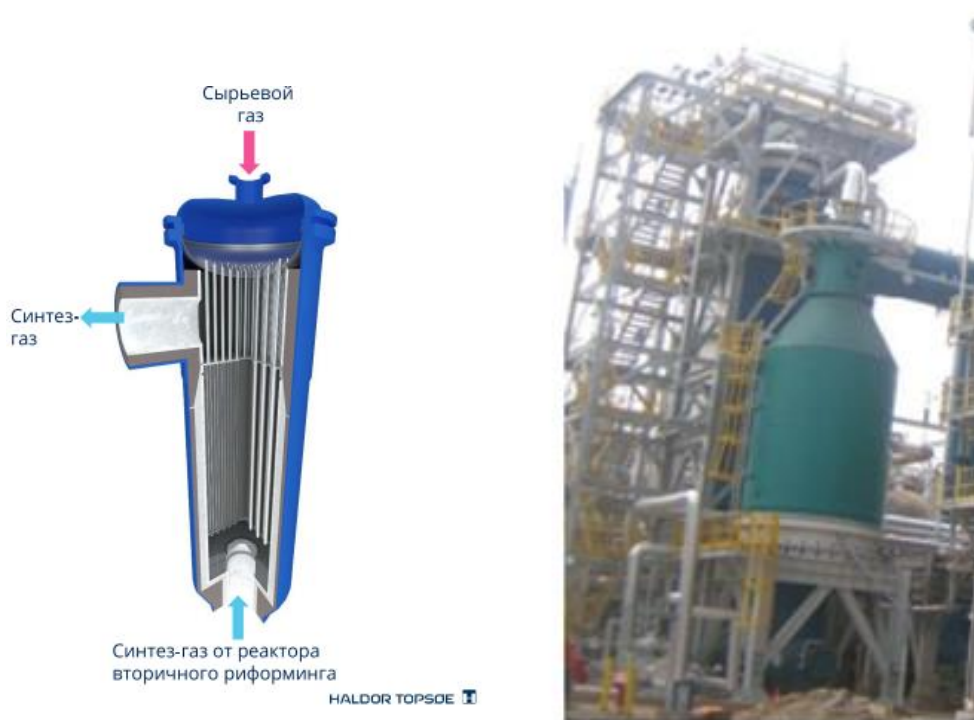


Рисунок 5.1 - Реактор теплообмінного риформінгу (НТЕР)

В таблиці 5.1 наведено порівняльну характеристику до та після впровадження такого реактора.

Таблиця 5.1 - Порівняльна характеристика

| Параметр | До впровадження | Після впровадження |
|--|-----------------|--------------------|
| Потужність по аміаку т/добу | 1350 | 1600 |
| Температура на вході в котел-утилізатор, К | 1233 | 1073 |
| Потужність пара в котлі - утилізаторі синтез-газу, т/год | 225 | 185 |

Як видно із таблиці 5.1 продуктивність по аміаку збільшилась на 20 %, а кількість виробленої пари на 15 %. Таким чином, таке впровадження дало можливість зменшити собівартість 1 т аміаку.

5.2 Технологічна схема конверсії метану та оксиду вуглецю (II)

Технологічна схема двоступеневої конверсії метану та оксиду вуглецю (IV) наведена в презентації.

Природний газ, змішаний з азотоводневою сумішшю, спрямовується на компресор, де стискується до 4,1-4,5 МПа. Потім газова суміш перед сіркоочищенням нагрівається в полум'яному підігрівачі АТЗ до температури 670 К димовими газами, що утворюються при спалюванні природного газу. Після полум'яного підігрівача газова суміш надходить у реактор гідрування сіркоорганічних сполук, який має алюмокобальт-молібденовий або алюмонікель-молібденовий каталізатор, і потім послідовно проходить два сіркоочищувальних апарати КС для поглинання сполук сірки, які завантажені оксидом цинку. При насичуванні поглинача сіркою його замінюють на свіжий, не зупиняючи агрегат. Після очищення від сірки газова суміш з вмістом сірки не більше 0,2 мг/м³, з температурою 640 К і тиском 3,9 МПа подається на парову конверсію метану в трубчасту піч ШП. Перед агрегатом газова суміш змішується з водяною парою до співвідношення "пара: природний газ" = 3,7 : 1.

Після змішування парогазова суміш температурою 620 - 650 К спрямовується до підігрівача, розташованого у конвекційній зоні трубчастої печі, де підігрівається за рахунок тепла димових газів до температури 780 К -810 К. Підігріта парогазова суміш подається в реакційні труби печі парової конверсії метану.

У реакційних трубах на нікелевому каталізаторі під тиском 3,6 МПа, при температурі на виході з печі 1100 К та об'ємній швидкості 1750 год⁻¹ здійснюється ендотермічний процес парової конверсії метану й інших вуглеводнів з одержанням водню, оксидів вуглецю (II) і (IV) у співвідношенні, близькому до рівноважного при температурі 1000 К, об'ємний вміст залишкового метану в конвертованому газі на виході із труб печі парової конверсії є близьким до рівноважного та становить 9,2 % -10 %.

Теплоту, потрібну для ендотермічного процесу парової конверсії метану, одержують за рахунок спалювання природного газу з танковими та продувними газами в горілках, які розміщені на стелі печі між рядами реакційних труб. Теплове навантаження, віднесене до внутрішньої поверхні реакційних труб, дорівнює $350 \cdot 10^3$ кДж/(м²·год). Розрахункова температура стінки труб становить 1200 К. Трубчаста піч, окрім реакційної зони з реакційними трубами, має конвекційну зону з блоком використання тепла й допоміжною піччю, у якій за рахунок спалювання природного газу утворюється пара під тиском 10,5 МПа. Димові газы після допоміжної печі спрямовують у конвекційну зону печі. Теплота димових газів, що виходять з печі при температурі 1310 К, використовується:

- 1) для підігрівання парогазової суміші, яка надходить у реакційні труби, до температури від 780 К до 800 К;
- 2) для підігрівання пароповітряної суміші, яку спрямовують у конвертор метану II ступеня, до температури 755 К;
- 3) для перегрівання пари у двоступеневому перегрівачі пари до 760 К;
- 4) для підігрівання деаерованої води, що йде на живлення котлів, від 375 К до 590 К;

5) для підігрівання природного газу, що подається на спалювання в горілках трубчастої печі, до температури 420 К.

Димові гази трубчастої печі, після того як їх теплоту було використано в блоці використання тепла, з температурою 470 - 510 К викидаються через димову трубу в атмосферу. Останнім часом у технологічних схемах передбачено каталітичне очищення димових газів від оксидів азоту.

Після трубчастої печі парогазова суміш футерованими з'єднувальними трубопроводами подається в шахтний реактор другого ступеня ШК конверсії метану. Конверсія залишкового метану здійснюється водяною парою й повітрям із застосуванням нікелевого каталізатора.

У верхній частині шахтного конвертора розташований змішувач, через який надходить пароповітряна суміш з температурою 755 К, а по кільцевому простору - парогазова суміш з температурою 1100 К. Повітря в конвертор подається компресором з приводом від конденсаційної парової турбіни. Воно не повинно вміщувати сполуки сірки та хлору.

Кількість повітря для процесу підбирають таким чином, щоб перед відділенням синтезу NH_3 забезпечити співвідношення $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3:1$. Перед подаванням у конвертор метану в повітря постійно дозують пару с тиском 4,1 МПа й температурою 640 К. Співвідношення "пара : повітря" дорівнює 0,1:1.

Після змішувача парогазоповітряна суміш йде на нікелевий каталізатор. З метою запобігання перегрівання та нормальної роботи каталізатора над ним у конверторі метану є вільний об'єм, де відбувається горіння частини газу з киснем повітря. Потім парогазова суміш проходить послідовно через шестигранні вогнетривні плити, які служать для рівномірного розподілення газового потоку по перерізу конвертора, через шар термостійкого алюмохромового каталізатора, а потім через шар нікелевого каталізатора. Процес конверсії метану здійснюється при температурі на виході 1270 К та об'ємній швидкості 3500 год⁻¹.

Залишковий об'ємний вміст метану в сухому конвертованому газі становить 0,35 % - 0,55 %.

Конвертована парогазова суміш після шахтного реактора метану направляється до теплообмінного реактора риформінгу та потім охолоджується в котлі-утилізаторі АТ7 і з температурою 650 К через зволожник подається на конверсію оксиду вуглецю (II).

Після зволожника суміш у співвідношенні "пара:газ" = 0,57 спрямовують у конвертор СО I ступеня КСО1, де на середньотемпературному залізохромовому каталізаторі при температурі на виході 723 К, об'ємній швидкості до 2000 год⁻¹ відбувається реакція конверсії оксиду вуглецю (II) з водяною парою. Залишковий вміст оксиду вуглецю (II) після конвертора I ступеня становить 3,7 % (у перерахунку на сухий газ).

Після конвертора I ступеня теплота парогазової суміші використовується для отримання насиченої пари з тиском 10,5 МПа у котлі-утилізаторі АТ8. При цьому парогазова суміш охолоджується до 603 К.

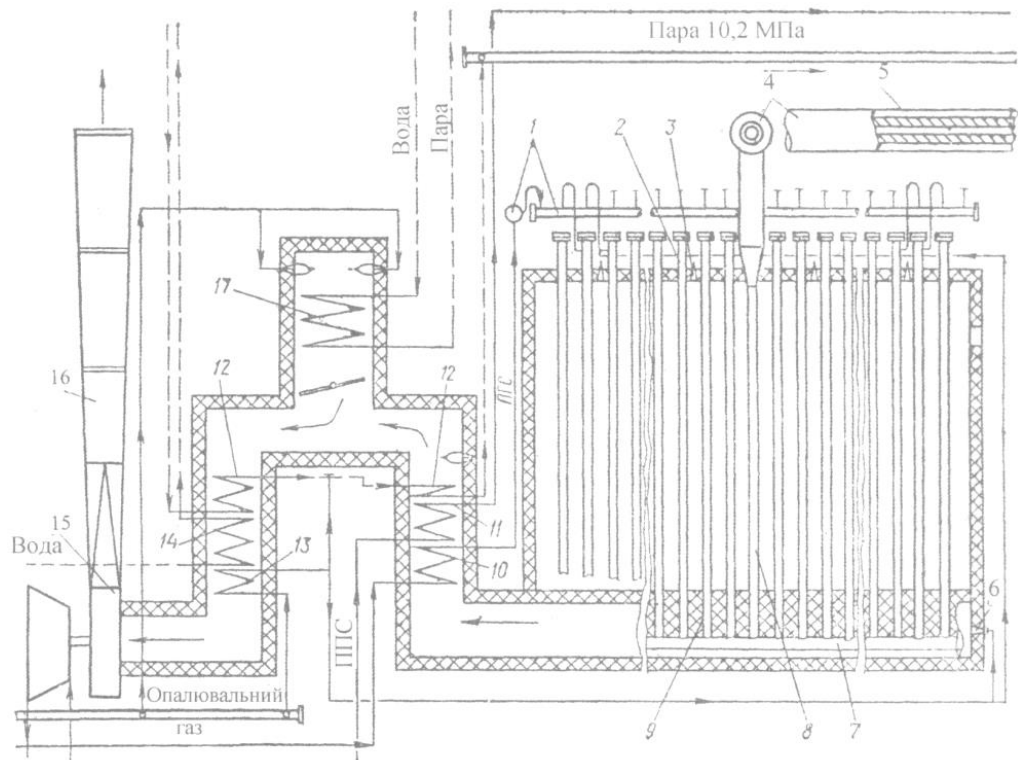
Потім парогазова суміш охолоджується до температури 493 К у підігрівачі АТ9, нагріваючи при цьому очищений від СО₂ конвертований газ перед метануванням до 573 К. Після підігрівача парогазова суміш з температурою 493 К і співвідношенням "пара:газ" = 0,45 надходить у конвертор СО II ступеня КСО2, де на низькотемпературному мідьвмісному каталізаторі при об'ємній швидкості 2000 год⁻¹ і температурі на виході 523 К відбувається конверсія оксиду вуглецю (II) з водяною парою до об'ємного вмісту СО в газі 0,15 % - 0,5 % (на сухий газ). Потім газ направляють на очистку в цех метанування.

6 ОПИС ОСНОВНИХ АПАРАТІВ

Багаторядна трубчаста піч. У сучасних установках виробництва аміаку, метанолу й водню великої потужності найбільше поширення одержали прямотечійні багаторядні трубчасті печі з верхнім полум'яним обігрівом [2].

Трубчаста піч (рис. 6.1) має два блоки, які об'єднані в один агрегат: топкової (радіаційної) камери і блока використання теплоти димових газів (камери конвекції) з допоміжною піччю 17. До основних переваг таких печей відносять їх компактність і порівняно невеликі теплові втрати. У радіаційній камері паралельно встановлено дванадцять трубних екранів, кожний з яких об'єднує сорок дві реакційні труби. Діаметр реакційної труби становить 114 x 21 мм, висота - близько 11 м, довжина частини, що обігривається, - 9 м, матеріал - жароміцна сталь типу 45X25H20C. Труби кожного ряду вварені в нижній збірник-колектор з кроком між трубами 230 мм. Колектор діаметром 142 x 19 мм виготовлений з нікелю, футерований блоками з легкого вогнетривкого бетону. Реакційні труби закріплені до балок на пружинах; секції труб вільно розташовані в толочному просторі. При нагріванні печі відбувається рівномірне збільшення довжини труб усього ряду (секції). Кільцеві зазори між реакційними трубами та склепінням топкової камери ущільнюють вогнетривкими сальниковими пристроями.

Парогазова суміш (ПГС) із секційних колекторів 1 рівномірно розподіляється по газопідвідних трубках між реакційними трубами 2. У реакційних трубах на нікелевому каталізаторі відбувається парова конверсія вуглеводнів. Конвертований газ із труб надходить у секційні колектори 7 і по газопідвідних трубах 8 спрямовується у спільний збірний колектор 4, який футерований теплоізоляційним бетоном і розміщений у водяній оболонці 5. Далі конвертований газ йде у змішувач шахтного реактора пароповітряної конверсії.



1 – колектор, 2 – реакційна труба, 3 – пальник, 4 – збірний колектор, 5 – оболонка, 6 – футеровка, 7 – секційний колектор, 8 – газовідвідна труба, 9 – газохід, 10, 11, 13 – підігрівач, 12 – пароперегрівач, 14 – економайзер, 15 – димосос, 16 – димова труба, 17 – допоміжна піч.

Рисунок 6.1 - Трубчаста піч

Топкова камера футерована високоякісним легким шамотом. Загальна товщина футерівки становить приблизно біля 150 мм. Температура зовнішньої металевої обшивки печі не повинна перевищувати 330 К. Вогнетривкі блоки склепіння топкової камери підвішені на металевих шарнірних крюках. Камера має оглядові вікна, люки-лази та облицьована зварним кожухом товщиною 5 мм.

Обігрівання реакційних труб здійснюється факельними інжекційними пальниками 3, котрі розташовані в склепінні камери між рядами реакційних труб, 12 рядів реакційних труб обігріваються пальниками (13 рядів по 20 шт.). Димові гази відводяться через газоходи 9, розташовані між трубними екранами, і при температурі 1173 - 1370 К направляються в конвективну

камеру. У торцевій стіні кожного газоходу встановлено додаткові пальники 6, необхідні для розігрівання печі. Після досягнення нормального режиму роботи печі ці пальники повністю відключаються [2].

Димові гази після конвективної камери димососами 15 при температурі не більше 433 - 473 К викидаються через димову трубу 16 в атмосферу.

Контроль за температурним режимом печі й керування усіма технологічними процесами здійснюється з центрального пульта керування (ЦПК). Основним недоліком реакційної камери трубчастої печі цього типу є те, що відключити одну або декілька реакційних труб (при їх аварійному стані) без зупинки всього агрегату неможливо.

У блоці, де використовується тепло, розташовані наступні по ходу димових газів підігрівачі: підігрівач початкової парогазової суміші 10, підігрівач пароповітряної суміші (ППС) 11, два ступеня пароперегрівача пари (10,8 МПа) 12, економайзер живильної води 14, підігрівач топкового газу 13. Продуктивність трубчастої печі за природним газом досягає 38-40 тис. $\text{нм}^3/\text{год}$.

Шахтний реактор. Шахтний реактор (рис. 6.2) зовні захищається водяною оболонкою. У блоці парового риформінгу природного газу він скомпонований з трубчастою піччю, котлами-утилізаторами й парозбірником [2].

Конвертований газ при температурі 1080 - 1100 К надходить з трубчастої печі футерованим колектором у змішувач шахтного реактора, туди ж компресором подається технологічне повітря. Газ у корпус змішувача подається тангенційно, повітря - зверху. Температура пароповітряної суміші на вході в реактор становить 755 - 773 К. Конструкція апарата наведена на кресленку НЗ -15.02.3.00.00.00 ВЗ.

При змішуванні потоків швидкість витікання повітря із сопел розподільного пристрою досягає 60 м/с, швидкість руху газу в циліндричній частині змішувача - 20 м/с. Теплове навантаження у вільному об'ємі шахтного реактору дорівнює майже $117\text{-}106 \text{ кДж/м}^3$.

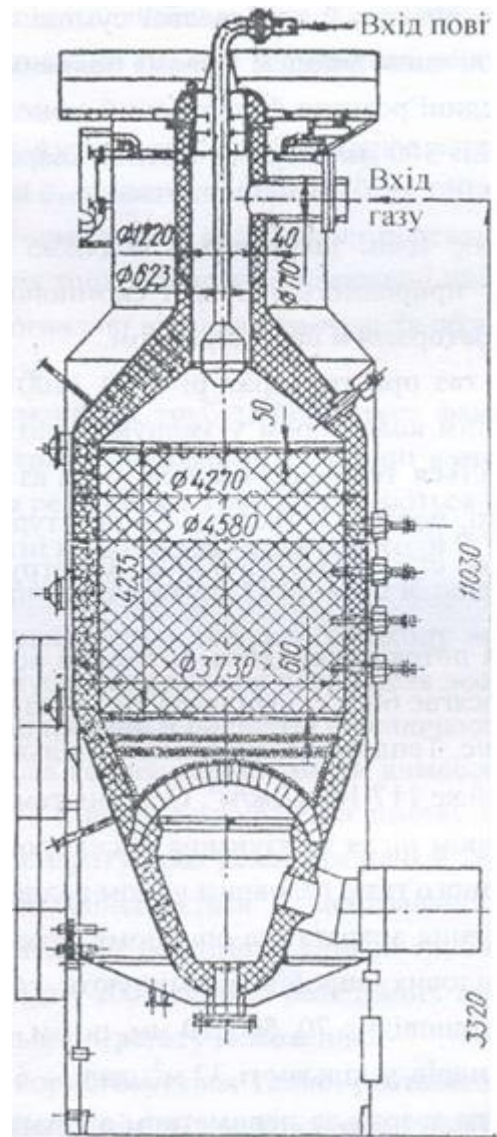


Рисунок 6.2 – Шахтний реактор

Середня температура парогазової суміші над каталізатором після зв'язування кисню повітря горючими компонентами конвертованого газу, головним чином воднем, становить 1573 К.

Конвертор оксиду вуглецю (I) першого ступеня. Вертикальний зварний апарат (рис. 6.3 а) з внутрішнім діаметром 3,8 м, загальною висотою 32 м. Робочий тиск становить 3,14 МПа, робоча температура – 397 °С - 447 °С. Загальний об'єм каталізатора – 190 м³, робочий – 136 м³.

Конвертор з радіальним ходом газу має значно нижчий гідравлічний опір (не більше 0,01 МПа), що забезпечує економію енергії.

Конвертор оксиду вуглецю (II) другого ступеня. Вертикальний двокорпусний апарат (рис. 6.3 б) з внутрішнім діаметром 3,8 м, загальною висотою 23,7 м. Конвертор має полиці, по одній у кожному корпусі. Для захисту низькотемпературного каталізатора НТК-4 від отруєння сірчаними сполуками у верхню частину кожного шару завантажуються 22,8 м³ відпрацьованого низькотемпературного каталізатора. Робочий об'єм каталізатора становить 91 м³ [2].

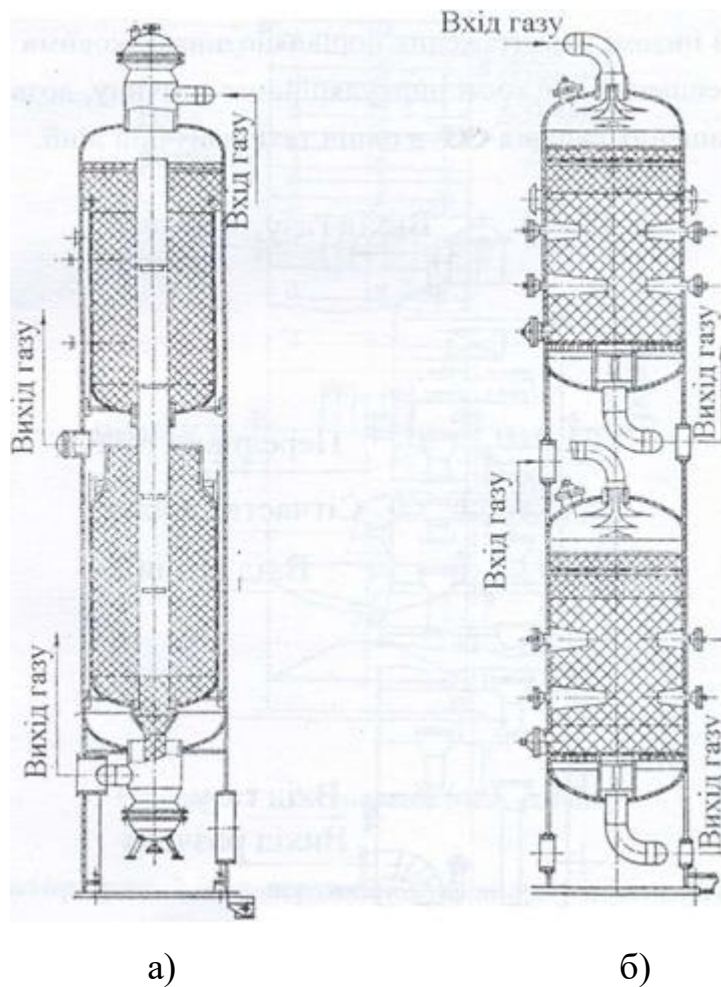


Рисунок 6.3 – Конвертор оксиду вуглецю (II): а – I ступінь; б – II ступінь

7 МАТЕРІАЛЬНІ РОЗРАХУНКИ

7.1 Розрахунок трубчастої печі

Вихідні дані: тиск парогазової суміші на вході в піч 3,73 МПа, на виході 3,24 МПа. Об'ємне співвідношення водяна пара: природний газ = 3,7 : 1. Температура парогазової суміші на вході в піч 525 °С. Вміст CH_4 у сухому газі на виході 9 % об. Гомологи CH_4 розкладаються повністю. Температура на виході із реакційних труб 825 °С. Приймаємо, що співвідношення між вмістом CO_2 і CO в газі після трубчастої печі відповідає стану рівноваги реакції CO при 825 °С. Температура димових газів на виході із печі 1040 °С. Позначимо (в м^3):

V – об'єм сухого газу на виході;

a – вміст CO_2 в газі на виході;

б – вміст CO в газі на виході;

в – вміст H_2 в газі на виході;

г – кількість водяної пари, яка прореагувала з вуглеводнями;

х – кількість природного газу, який згорає в між трубному просторі печі.

Розрахунки ведемо на 100 м^3 природного газу, який поступає на конверсію (на 100 м^3 реакційного природного газу РПГ). Для гідрування органічних сполук сірки в H_2S до 1 м^3 РПГ додаємо 0,1 м^3 азотоводневої суміші.

Матеріальний баланс. Задача: визначити загальний об'єм та об'єм кожного компонента і, як наслідок, склад конвертованого газу на виході з трубчастої печі; розрахувати співвідношення водяної пари до сухого газу після трубчастої печі та ступінь перетворення вуглеводнів.

Схема розрахунку: складають балансові рівняння по кожному хімічному елементу, який є в початковій парогазовій суміші, припускаючи, що об'єм елемента дорівнює об'єму компонента суміші, куди входить даний елемент, і складають рівняння через об'єми газів на виході. Одержують систему п'яти

лінійних рівнянь з п'ятьма невідомими. Розв'язуючи цю систему відносно невідомих виконують поставлену ціль [3].

Сума вуглецю в перерахунку на C_1 у вуглеводнях змішаного газу:

$$93,7 + 2 \cdot 3,2 + 3 \cdot 1,14 + 4 \cdot 0,32 + 5 \cdot 0,09 + 6 \cdot 0,02 = 105,47.$$

Баланс за вуглецем:

$$0,08 + 93,7 + 2 \cdot 3,2 + 3 \cdot 1,14 + 4 \cdot 0,32 + 5 \cdot 0,09 + 6 \cdot 0,02 = a + b + 0,09 \cdot V$$

$$105,47 = a + b + 0,09 \cdot V$$

Таблиця 7.1 - Кількість і склад газів на вході в трубчасту піч

| Компонент | Початковий природний газ, м ³ (%об.) | Азотоводнева суміш | | Змішаний газ | |
|--------------------------------|---|--------------------|-------|----------------|-------|
| | | м ³ | % об. | м ³ | % об. |
| CO ₂ | 0,08 | - | - | 0,08 | 0,07 |
| CH ₄ | 93,70 | 0,100 | 1,0 | 93,80 | 85,27 |
| C ₂ H ₆ | 3,20 | - | - | 3,20 | 2,90 |
| C ₃ H ₈ | 1,14 | - | - | 1,14 | 1,04 |
| C ₄ H ₁₀ | 0,32 | - | - | 0,32 | 0,29 |
| C ₅ H ₁₂ | 0,09 | - | - | 0,09 | 0,08 |
| C ₆ H ₁₄ | 0,02 | - | - | 0,02 | 0,02 |
| H ₂ | - | 7,416 | 74,16 | 7,416 | 6,74 |
| Ar | - | 0,03 | 0,3 | 0,03 | 0,03 |
| N ₂ | 1,45 | 2,454 | 24,54 | 3,904 | 3,56 |
| Всього | 100 | 10,0 | 100 | 110 | 100 |

Баланс за H₂:

$$7,416 + 2 \cdot 93,7 + 3 \cdot 3,2 + 4 \cdot 1,14 + 5 \cdot 0,32 + 6 \cdot 0,09 + 7 \cdot 0,02 + 370 =$$

$$= b + 2 \cdot 0,103 \cdot V + (370 - \Gamma),$$

$$\Gamma = b + 0,206 \cdot V - 211,456.$$

Баланс за O₂:

$$0,08 + 0,5 \cdot 370 = a + 0,5 \cdot b + 0,5 \cdot (370 - \gamma),$$

$$0,08 = a + 0,5 \cdot b - 0,5 \cdot \gamma.$$

Об'єм сухого газу на виході із трубчастої печі

$$V = a + b + v + 0,103 \cdot V + 0,03 + 3,904,$$

$$a + b + v - 0,897 \cdot V = -3,934.$$

Рівновага реакції при 819 °С відповідно до рівняння набуває вигляду:

$$K_{P_4} = \frac{P_{\text{CO}_2}^* \cdot P_{\text{H}_2}^*}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{CO}_2]^* \cdot P \cdot [\text{H}_2]^* \cdot P}{[\text{CO}]^* \cdot P \cdot [\text{H}_2\text{O}]^* \cdot P} = \frac{[\text{CO}_2]^* \cdot [\text{H}_2]^*}{[\text{CO}]^* \cdot [\text{H}_2\text{O}]^*} = \frac{a \cdot v}{b \cdot (370 - \gamma)} = 0,95,$$

де 0,952 – значення K_{P_4} при 825 °С .

Визначимо v

$$v = V - 109,484.$$

Підставимо значення v і одержимо:

$$\gamma = 1,206 \cdot V - 320,94.$$

$$105,47 = 0,5 b + 0,103 \cdot V + 0,5 \gamma.$$

$$b = 531,88 - 1,406 \cdot V.$$

$$a = 1,306 \cdot V - 426,33.$$

Підставимо у рівняння константи рівноваги реакції конверсії оксиду вуглецю значення a , b , v і γ одержимо:

$$K_{P_4} = \frac{(1,306 \cdot V - 426,33) \cdot (V - 109,484)}{(531,88 - 1,406 \cdot V) \cdot (380 - 1,206 \cdot V + 320,94)} = 0,95,$$

звідки $V = 362,3$.

Підставимо значення V і визначимо об'єми всіх компонентів конвертованого газу на виході із трубчастої печі, м^3 :

$$a = 35,12; \bar{b} = 35,14; b = 243,82; \Gamma = 105,14.$$

Правильність розв'язку цих рівнянь перевіримо підстановкою значень a , \bar{b} , b , і Γ . Одержимо $K_{P4} = 0,954$, що достатньо добре співпадає з табличними значеннями константи рівноваги реакції при $825\text{ }^\circ\text{C}$ ($K_{P4} = 0,952$). Зведемо одержані дані в таблицю 7.2.

Таблиця 7.2- Об'єм і склад газу після трубчастої печі

| Компонент | Вологий газ | | Сухий газ | |
|----------------------|--------------|--------|--------------|--------|
| | м^3 | %об. | м^3 | %об. |
| CO_2 | 35,12 | 5,59 | 35,12 | 9,94 |
| CO | 35,14 | 5,6 | 35,14 | 9,96 |
| H_2 | 243,82 | 38,81 | 243,82 | 69,01 |
| CH_4 | 35,28 | 5,62 | 35,28 | 10,3 |
| N_2 | 3,904 | 0,62 | 3,904 | 1,1 |
| Ar | 0,030 | 0,01 | 0,030 | 0,01 |
| H_2O | 274,86 | 43,75 | - | - |
| Усього: | 628,16 | 100,00 | 353,3 | 100,00 |

Співвідношення пара : газ п на виході із трубчастої печі дорівнює:

$$\frac{274,86}{353,3} = 0,7779.$$

Ступінь конверсії CH_4 (по C_1 , у вуглеводнях змішаного газу) складає:

$$X_{C_1} = \frac{(105,47 - 35,28)}{105,47} \cdot 100 = 66,55\%,$$

де 35,28 - кількість залишкового CH_4 у конвертованому газі після трубчастої печі.

7.2 Розрахунок конвертор метану другого ступеня

Розрахунки проводимо на 100 м^3 сухого газу після трубчастої печі, що відповідає наступному об'єму природного газу:

$$\frac{100}{3,533} = 28,3 \text{ м}^3,$$

де 3,533 - збільшення об'єму сухого газу, порівняно з РПГ в результаті конверсії вуглеводнів в трубчастій печі.

В трубопровід подачі повітря в конвертор другого ступеня з метою безпеки безперервно додають водяну пару в кількості 15 м^3 пари на 100 м^3 реакційного природного газу. Тоді на 100 м^3 сухого газу після трубчастої печі треба додати водяної пари:

$$\frac{28,3 \cdot 15}{100} = 4,24 \text{ м}^3.$$

З урахуванням цієї пари співвідношення пара: газ перед конвертором CH_4 другого ступеня складе:

$$\frac{77,79 + 4,24}{100} = 0,8203,$$

де 77,79 - об'єм водяної пари на 100 м^3 сухого конвертованого газу на виході із трубчастої печі, м^3 .

Матеріальний баланс. Вихідні дані. На вході в конвертор температура парогазової суміші складає 815 °С (з урахуванням її охолодження в трубопроводі); температура повітря 480 °С, така ж температура і водяної пари, яка додається в конвертор. На виході із конвертора: тиск 3,24 МПа; $\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = 3,14$; вміст CH_4 в сухому газі 0,3 %; температура 1000 °С.

Приймаємо, що співвідношення між вмістом CO_2 і CO в конвертованому газі відповідає стану рівноваги реакції при 1 000 °С.

Складаємо балансові рівняння за елементами для парогазової суміші на вході і виході із конвертора.

Баланс за С:

$$\begin{aligned} 9,94 + 9,96 + 10,30 &= a + b + 0,003 \cdot V, \\ 30,2 &= a + b + 0,003 \cdot V \end{aligned}$$

Баланс за H_2 :

$$\begin{aligned} 69,01 + 10,3 \cdot 2 + 79,31 &= v + 0,003 \cdot V \cdot 2 + (79,31 - \Gamma), \\ 89,61 &= v + 0,006 \cdot V - \Gamma. \end{aligned}$$

Баланс за O_2 :

$$\begin{aligned} 9,94 + 0,5 \cdot 9,96 + 0,5 \cdot 79,31 + 0,21 \cdot y &= a + 0,5 \cdot b + 0,5 \cdot (79,31 - \Gamma), \\ 14,92 &= a + 0,5 \cdot b + 0,5 \cdot \Gamma - 0,21 \cdot y. \end{aligned}$$

Загальний об'єм сухого газу на виході із конвертора:

$$V = a + b + v + 0,003 \cdot V + 1,07 + 0,01 + 0,78 \cdot y + 0,01 \cdot y.$$

Співвідношення водню до азоту при синтезі аміаку повинно бути 3:1, але в промислових умовах це співвідношення підтримують на рівні 3,14, тобто:

$$\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = \frac{\hat{a} + \hat{a}}{1,07 + 0,78 \cdot y} = 3,14.$$

Значення константи рівноваги реакції при 985 °С

$$K_{P_4} = \frac{[\text{C}_{\text{CO}_2}]^* \cdot [\text{C}_{\text{H}_2}]^*}{[\text{C}_{\text{CO}}]^* \cdot [\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}]^*} = \frac{a \cdot b}{b \cdot (380 - \gamma)} = 0,58.$$

$$V = 31,28 + b + 0,79 y.$$

$$b = 3,3598 - b + 2,4492 \cdot y.$$

$$a = 25,9 + 0,997 \cdot b - 2,45157 \cdot y.$$

$$\gamma = 1,006 \cdot b + 0,00474 \cdot y - 89,42.$$

Після підстановки знайдених значень a , b , γ у рівняння одержимо:

$$y = 42,49 - 0,0041685 \cdot b.$$

Підставляючи значення a , b , γ і y в рівняння, визначимо:

$$b = 81,46 \text{ м}^3.$$

Далі підставимо b у рівняння і визначимо решту невідомих:

$$a = 11,69 \text{ м}^3; \text{ б} = 16,92 \text{ м}^3; \text{ г} = - 8,14 \text{ м}^3; \text{ у} = 38,8 \text{ м}^3.$$

Від'ємне значення величини г вказує на те, що кількість водяної пари, яка утворилася при згоранні H_2 з киснем повітря, перевищує витрати пари на реакцію з метаном. Підстановка значень a , б , в і г у рівняння дає величину константи рівноваги $K_{P4} = 0,579$ (табличне значення K_{P4} при $985 \text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $0,58$), що підтверджує правильність розв'язку всіх рівнянь. Об'єм і склад газу після конвертора CH_4 другого ступеня наведені в таблиці 7.3.

Таблиця 7.3 - Об'єм і склад газу після конвертора CH_4 другого ступеня

| Компонент | Вологий газ | | Сухий газ | |
|------------------|----------------|--------|----------------|--------|
| | м ³ | % об. | м ³ | % об. |
| CO ₂ | 11,69 | 5,00 | 11,69 | 7,59 |
| CO | 16,92 | 7,24 | 16,92 | 12,69 |
| H ₂ | 81,46 | 34,87 | 81,46 | 56,96 |
| CH ₄ | 0,43 | 0,18 | 0,43 | 0,30 |
| N ₂ | 31,8 | 13,61 | 31,8 | 22,18 |
| АГ | 0,400 | 0,17 | 0,400 | 0,28 |
| H ₂ O | 90,17 | 38,6 | - | - |
| Усього: | 233,56 | 100,00 | 143,39 | 100,00 |

Співвідношення пара : газ на виході із конвертора CH_4 другого ступеня складає:

$$\frac{82,776}{140,85} = 0,588.$$

Ступінь конверсії CH_4 (по C_1 , у вуглеводнях змішаного газу на вході в трубчасту піч) складає:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{105,47 - 0,43 \cdot 3,258}{105,47} \cdot 100 = 98,67\%.$$

7.3 Конвертор CO першого ступеня

Для проведення хіміко-технологічних розрахунків відомі дані:

1) склад і кількість газової суміші, яка надходить до конвертора CO першого ступеня, наведено у таблиці 7.3.

2) температура парогазової суміші на виході 445 °C;

3) співвідношення "водяна пара : газ" 0,575;

4) ступінь досягнення рівноваги 0,889;

5) тиск газу на виході 2,75 МПа;

б) розрахунок вести на 100 м³ сухого газу, який поступає в конвертор CO першого ступеня.

Задача: визначити склад і кількість газової суміші на виході із конвертора CO першого ступеня.

Розрахунок кількості газової суміші на вході до конвертора CO першого ступеня на 100 м³ сухого газу

Таблиця 7.4 - Склад і кількість газів на вході

| Компонент | Сухий газ | |
|------------------|-----------|----------------|
| | % об. | м ³ |
| CO ₂ | 7,81 | 7,81 |
| CO | 12,67 | 12,67 |
| CH ₄ | 0,39 | 0,39 |
| H ₂ | 56,30 | 56,30 |
| N ₂ | 22,53 | 22,53 |
| Ar | 0,28 | 0,28 |
| H ₂ O | - | - |
| Всього | 100,00 | 100,00 |

Позначимо через X кількість CO, який прореагував до досягнення рівноваги реакції утворення CO, м³.

Константу рівноваги реакції при температурі 445 °С, яка дорівнює 7,639, можна записати:

$$K_p = \frac{(7,81+x)(56,3+x)}{(12,67-x)(57,5-x)} = 7,639,$$

Звідки $x = 9,54 \text{ м}^3$. Фактично прореагувало CO:

$$9,54 \cdot 0,889 = 8,48 \text{ м}^3.$$

Об'єм і склад газу після конвертора CO першого ступеня наведено у таблиці 7.5.

Таблиця 7.5 - Склад і кількість газів на вході

| Компонент | Вологий газ | | Сухий газ | |
|------------------|-------------|----------------|-----------|----------------|
| | % об. | м ³ | % об. | м ³ |
| CO ₂ | 10,34 | 16,29 | 15,02 | 16,29 |
| CO | 2,67 | 4,2 | 3,87 | 4,2 |
| CH ₄ | 0,25 | 0,39 | 0,36 | 0,39 |
| H ₂ | 41,13 | 64,78 | 59,72 | 64,78 |
| N ₂ | 14,31 | 22,54 | 20,78 | 22,54 |
| Ar | 0,18 | 0,28 | 0,26 | 0,28 |
| H ₂ O | 31,08 | 49,02 | - | - |
| Всього | 100,00 | 157,5 | 100,00 | 108,48 |

Співвідношення пара : газ після конвертора CO першого ступеня складає:

$$\frac{49,02}{108,48} = 0,452$$

7.4 Конвертора CO другого ступеня

- 1) температура парогазової суміші на виході 240 °С;
- 2) співвідношення "водяна пара : газ" 0,49;
- 3) ступінь досягнення рівноваги 0,95;
- 4) тиск газу на виході 2,65 МПа;

Задача: визначити склад і кількість газової суміші на виходу із конвертора CO другого ступеня.

Позначимо через X кількість CO, який прореагував до досягнення рівноваги реакції утворення CO, м³.

Константу рівноваги реакції при температурі 240 °С, яка дорівнює 103,4, можна записати:

$$K_p = \frac{(16,29 + x)(64,78 + x)}{(4,2 - x)(49,02 - x)} = 103,4,$$

Звідки $x = 3,9$ м³. Фактично прореагувало CO:

$$3,9 \cdot 0,95 = 3,7 \text{ м}^3.$$

Об'єм і склад газу після конвертора CO першого ступеня наведено у таблиці 7.6.

Таблиця 7.6 - Склад і кількість газів на вході

| Компонент | Вологий газ | | Сухий газ | |
|------------------|-------------|----------------|-----------|----------------|
| | % об. | м ³ | % об. | м ³ |
| CO ₂ | 12,69 | 19,99 | 17,82 | 19,99 |
| CO | 0,32 | 0,5 | 0,44 | 0,5 |
| CH ₄ | 0,25 | 0,39 | 0,35 | 0,39 |
| H ₂ | 43,48 | 68,48 | 61,05 | 68,48 |
| N ₂ | 14,31 | 22,54 | 20,09 | 22,54 |
| Ar | 0,18 | 0,28 | 0,25 | 0,28 |
| H ₂ O | 28,78 | 45,32 | - | - |
| Всього | 100,00 | 157,5 | 100,00 | 112,18 |

Співвідношення пара : газ після конвертора CO першого ступеня складає:

$$\frac{45,32}{112,18} = 0,404$$

8 ТЕПЛОВІ РОЗРАХУНКИ

8.1 Тепловий баланс трубчастої печі

Задача: визначити теплові потоки та витрати тепла на реакції в трубчастій печі; кількість топкового природного газу ТПГ, який треба подати в міжтрубний простір трубчастої печі x ; кількість та склад димових газів; а також кількість повітря, яке подається на згорання ТПГ.

Рівняння теплового балансу трубчастої печі:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6,$$

де Q_1 - фізичне тепло парогазової суміші на вході в піч, кДж;

Q_2 - фізичне тепло суміші ТПГ і повітря, яке подається на його згорання, та тепло, яке виділяється при згоранні x , м³, ТПГ, кДж;

Q_3 - витрати тепла на реакції, кДж;

Q_4 - фізичне тепло конвертованої парогазової суміші на виході із печі, кДж;

Q_5 - фізичне тепло димових газів на виході із печі, кДж;

Q_6 - втрати тепла у навколишнє середовище, кДж.

Прихід тепла:

$$Q_1 = V_{c.g} \cdot \bar{C}_{P.V}^{t_{\text{вх}}} \cdot t_{\text{вх}} + V_{H_2O} \cdot \bar{C}_{P.V.H_2O}^{t_{\text{вх}}} \cdot t_{\text{вх}},$$

де $V_{c.g}$ - об'єм змішаного сухого газу на вході в трубчасту піч, $V_{c.g} = 110$ м³;

$\bar{C}_{P.V}^{t_{\text{вх}}}$ - середня в інтервалі температур $0 - t_{\text{вх}}$ об'ємна при постійному тиску (далі середня при $t_{\text{вх}}$ об'ємна) теплоємність змішаного сухого газу на вході в трубчасту піч, кДж/(м³град);

V_{H_2O} - об'єм водяної пари, яка надходить в трубчасту піч, $V_{H_2O} = 370$ м³;

$\bar{C}_{P.V.H_2O}^{t_{\text{вх}}}$ - середня при $t_{\text{вх}}$ об'ємна теплоємність водяної пари,

$$\bar{C}_{P.V.H_2O}^{525} = 1,5960 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град});$$

$t_{\text{вх}}$ - температура входу парогазової суміші в трубчасту піч, $t_{\text{вх}} = 525 \text{ }^\circ\text{C}$.

Теплоємність будь-якої газової суміші розраховується за рівнянням:

$$\bar{C}_{P.V}^t = \sum_{i=1}^n \bar{C}_{P.V.i}^t \cdot m_i,$$

де $\bar{C}_{P.V.i}^t$ - середня об'ємна теплоємність i -го компонента газової суміші при даній температурі t , кДж/(м³·град);

m_i - об'ємна (мольна) доля i -го компонента в газовій (парогазовій) суміші, д.о.

$$\bar{C}_{P.V}^{525} = 2,1717 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град}), \text{ кДж};$$

$$Q_1 = 110 \cdot 2,1717 \cdot 525 + 370 \cdot 1,5960 \cdot 525 = 448044 \text{ кДж}.$$

$$Q_2 = Q'_2 + Q''_2 + Q'''_2,$$

де Q'_2 - тепло, яке виділяється при згоранні x , м³, ТПГ, кДж;

Q''_2 - фізичне тепло x , м³, ТПГ, яке вноситься в міжтрубний простір трубчастої печі, кДж;

Q'''_2 - фізичне тепло повітря, яке подається на згорання x , м³, ТПГ, кДж.

Для спрощення розрахунків температуру ТПГ та повітря, які подаються в пальники трубчастої печі, приймаємо $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Тому $Q_2 = Q'_2$

$$Q_2 = Q'_2 = \left(\sum_{i=1}^n Q_{i,з} \cdot m_i \right) \cdot x,$$

де $Q_{n,i}$ - нижча теплотворна здатність i -го компонента природного газу, кДж/м³;

m_i - об'ємна (мольна) доля i -го компонента природного газу, д.о.

Для визначення нижчої теплотворності здатності природного газу приймаємо наступні значення нижчої теплотворності вуглеводнів, кДж/м³:

$$\text{CH}_4 = 35840; \text{C}_2\text{H}_6 = 63760; \text{C}_3\text{H}_8 = 91020; \text{C}_4\text{H}_{10} = 118650; \text{C}_5\text{H}_{12} = 146080.$$

Використовуючи дані табл.7.1 та приплюсувавши C_6H_{14} до C_5H_{12} , розрахуємо нижчу теплотворність природного газу:

$$\begin{aligned} 0,937 \cdot 35840 + 0,032 \cdot 63760 + 0,0114 \cdot 91020 + 0,0032 \cdot 118650 + 0,0011 \cdot 146080 = \\ = 37200 \text{ кДж/м}^3. \end{aligned}$$

Усього поступає тепла, x :

$$Q_{\text{NP}} = Q_1 + Q_2 = 448044 + 37200 \cdot x \text{ кДж:}$$

Витрати тепла:

Тепловий ефект реакцій згідно з законом Гесса визначається із різниці:

$$Q_3 = \sum Q_k - \sum Q_n,$$

де $\sum Q_k, \sum Q_n$, - алгебраїчна сума теплоти утворення сполук відповідно в кінцевій і початковій парогазових сумішах, кДж.

Приймаємо такі значення теплоти утворення сполук при 0°C, кДж/м³:

$$\text{CO}_2 = 17547; \text{CO} = 4932; \text{H}_2\text{O} = 10789; \text{CH}_4 = 3295; \text{C}_2\text{H}_6 = 3697; \text{C}_3\text{H}_8 = 4517; \\ \text{C}_4\text{H}_{10} = 5489; \text{C}_5\text{H}_{12} = 6364.$$

Тоді витрати тепла складають:

$$Q_3 = (35,12 \cdot 17547 + 35,14 \cdot 4932 + 35,28 \cdot 3295 + 243,82 \cdot 10789) -$$

$$- (0,08 \cdot 17547 + 93,7 \cdot 3295 + 3,2 \cdot 3697 + 1,14 \cdot 4517 + 0,32 \cdot 5489 + 0,11 \cdot 6364 + \\ + 380 \cdot 10789) = - 893018 \text{ кДж.}$$

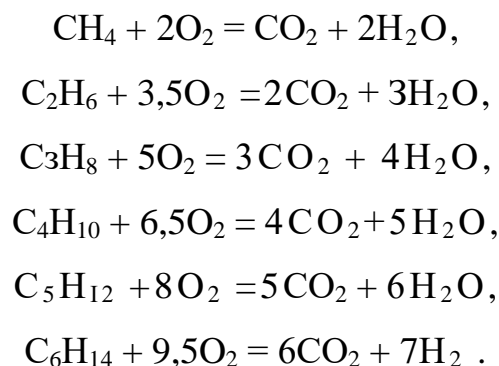
Аналогічно рівнянням:

$$Q_4 = 628,16 \cdot 1,5814 \cdot 825 = 819532 \text{ кДж,}$$

де 628,16 - об'єм вологого газу на виході із трубчастої печі , м³;

1,5814 - середня об'ємна теплоємність вологого газу на виході із печі при 825 °С, кДж/(м³·град).

Для розрахунку Q₅ визначимо кількість і склад димових газів при згоранні 1 м³ природного газу до CO₂ і H₂O. Реакції повного горіння (окислення) компонентів природного газу описуються наступними сумарними рівняннями:



Теоретичні витрати O₂ на згорання вуглеводнів 1 м³ природного газу з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів складуть:

$$\begin{aligned} 0,937 \cdot 2 + 0,032 \cdot 3,5 + 0,0114 \cdot 5 + 0,0032 \cdot 6,5 + 0,0009 \cdot 8 + 0,0002 \cdot 9,5 = \\ = 2,073 \text{ м}^3/\text{м}^3\text{ТПГ}. \end{aligned}$$

Витрати повітря на згорання при коефіцієнті надміру повітря а, що дорівнює 1,25:

$$\frac{2,073 \cdot 1,25}{0,21} = 12,34 \text{ м}^3 / \text{м}^3 \text{ ТПГ},$$

у тому числі:

$$N_2 = 12,34 \cdot 0,78 = 9,625 \text{ м}^3 / \text{м}^3; O_2 = 12,34 \cdot 0,21 = 2,592 \text{ м}^3 / \text{м}^3;$$

$$Ar = 12,34 \cdot 0,01 = 0,123 \text{ м}^3 / \text{м}^3.$$

Розрахунок кількості і складу димових газів, які утворилися при згоранні 1 м³ природного газу при $a = 1,25$, наведений у таблиці 8.1.

Таблиця 8.1 - Розрахунок об'єму і складу димових газів при згоранні 1 м³ природного газу (1 м³ ТПГ)

| Компонент | Кількість, м ³ | | % об. |
|------------------|--|--------|--------|
| | Розрахунок | Усього | |
| CO ₂ | (0,937 + 2·0,032 + 3·0,0114 + 4·0,0032 + 5·0,0009 + 6·0,0002) + 0,0008 | 1,055 | 7,90 |
| O ₂ | 2,592 - 2,073 | 0,519 | 3,88 |
| N ₂ | 9,625 + 0,0145 | 9,640 | 72,07 |
| Ar | 0,123 | 0,123 | 0,91 |
| H ₂ O | 2·0,937 + 3·0,032 + 4·0,0114 + 5·0,0032 + 6·0,0009 + 7·0,0002 | 2,038 | 15,24 |
| Усього | | 13,347 | 100,00 |

При згоранні x м³ природного газу утворюється $13,374 \cdot x$ м³ димових газів. Середня в інтервалі 0 °С - 1040 °С об'ємна теплоємність димових газів дорівнює 1,5180 кДж/(м³·град).

$$Q_5 = 13,374 \cdot x \cdot 1,5180 \cdot 1040 = 21114 \cdot x \text{ кДж.}$$

Втрати тепла в навколишнє середовище Q_6 за практичними даними приймаємо рівними 83740 кДж на 100 м³ РПГ.

Загальні витрати тепла, кДж:

$$Q_{\text{витр}} = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 = 893018 + 819532 + 21114 \cdot x + 83740 = \\ = 1796290 + 21114 \cdot x.$$

$$448044 + 37200 \cdot x = 1796290 + 21114 \cdot x,$$

$$x = 83,81 \text{ м}^3.$$

Таблиця 8.2 - Зведений тепловий баланс трубчастої печі

| Прихід тепла | Кількість | | Витрати тепла | Кількість | |
|---|-----------|-------|--|-----------|-------|
| | кДж | % | | кДж | % |
| З сумішшю природного газу і водяної пари при 530°C | 448044 | 12,56 | Теплота реакцій при 0°C | 893018 | 25,04 |
| | | | З парогазовою сумішшю на виході із печі при 825 °C | 819532 | 22,98 |
| Теплота згорання природного газу | 3117732 | 87,44 | З димовими газами на виході із печі при 1040°C | 1769564 | 49,63 |
| | | | Втрати тепла у на- вколишнє середовище | 83740 | 2,34 |
| Усього: | 3565776 | 100,0 | | 3565776 | 100,0 |

8.2 Тепловий баланс конвертора метану другого ступеня

Задача розрахунку: визначити теплові потоки та сумарний тепловий ефект реакцій, які протікають в конверторі метану другого ступеня.

Рівняння теплового балансу конвертора CH_4 другого ступеня:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 ,$$

де Q_1 - фізичне тепло парогазової суміші на вході, кДж;
 Q_2 - тепловий ефект реакцій при 0 °С, кДж;
 Q_3 - фізичне тепло повітря на вході, кДж;
 Q_4 - фізичне тепло парогазової суміші на виході, кДж;
 Q_5 - втрати тепла у навколишнє середовище, кДж.
 Прихід тепла.

$$Q_1 = 100 \cdot 1,5135 \cdot 815 + 77,79 \cdot 1,6467 \cdot 815 + 4,24 \cdot 1,5847 \cdot 480 = 230974 \text{ кДж},$$

де 100 - об'єм сухого газу, який поступає в конвертор після трубчастої печі, м³;

1,5135 - середня в інтервалі температур 0 – 815 °С об'ємна теплоємність сухого газу, кДж/(м³ град);

77,79 - кількість водяної пари в парогазовій суміші, яка подається із трубчастої печі, м³;

1,6467 та 1,5847 - середні об'ємні теплоємності водяної пари в інтервалах температур 0 °С – 815 °С та 0 °С – 480 °С відповідно, кДж/(м³ град);

4,24 - кількість водяної пари, яка додатково надходить у конвертор, м³.

Тепловий ефект реакцій визначимо:

$$Q_2 = \sum Q_k - \sum Q_n,$$

$$\begin{aligned} Q_2 &= 11,69 \cdot 17547 + 16,92 \cdot 4932 + 0,43 \cdot 3295 + 90,17 \cdot 10789 - \\ &\quad - 9,94 \cdot 17547 - 9,96 \cdot 4932 - 10,3 \cdot 3295 - 75,91 \cdot 10789 = \\ &\quad 186362 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

$$Q_3 = 38,8 \cdot 1,3398 \cdot 480 = 24952 \text{ кДж},$$

де 38,8 - об'єм повітря, яке надходить в конвертор (у), м³;

1,3398 - середня в інтервалі температур 0 °С – 480 °С об'ємна теплоємність повітря, кДж/(м³·град);

480 - температура підігрітого повітря, °С.

Усього приходить тепла:

$$230974 + 186362 + 24952 = 442288 \text{ кДж.}$$

Витрати тепла:

$$Q_4 = 233,56 \cdot 1,5135 \cdot 1000 = 353493 \text{ кДж,}$$

де 223,626 - об'єм парогазової суміші на виході, м³;

1,535 - середня в інтервалі температур 0 °С - 1000 °С об'ємна теплоємність парогазової суміші, кДж/(м³·град);

1000 - температура парогазової суміші на виході із конвертора, °С.

Втрати тепла в навколишнє середовище Q_5 приймаємо рівними 88795 кДж на 100 м³ сухого газу, який поступає в конвертор метану другого ступеня.

Загальні витрати тепла складають:

$$353493 + 88795 = 356131 \text{ кДж.}$$

Зводимо тепловий баланс конвертора метану другого ступеня в таблицю 8.3.

Таблиця 8.3 - Тепловий баланс конвертора CH₄ другого ступеня

| Прихід тепла | Кількість | | Витрати тепла | Кількість | |
|---|-----------|-------|---|-----------|-------|
| | кДж | % | | кДж | % |
| 3 паро газовою сумішшю після трубчастої печі при 815 °С | 230974 | 52,22 | 3 парогазовою сумішшю на виході при 1000 °С | 353493 | 79,93 |
| 3 повітрям при 480 °С | 24952 | 5,64 | Втрати у навколишнє середовище | 88795 | 20,07 |
| Теплота реакцій при 0 °С | 186362 | 42,14 | | | |
| Усього | 442288 | 100,0 | | 442288 | 100,0 |

8.3 Розрахунок теплового балансу конвертора СО першого ступеня

Тепловий баланс реактора:

$$Q_{\text{вх}} + Q_{\text{р}} = Q_{\text{вих}} + Q_{\text{пот}} ,$$

де $Q_{\text{вх}}, Q_{\text{вих}}$ – фізичне тепло газової суміші на вході і виході з конвертора, кДж;

$Q_{\text{р}}$ – кількість тепла, що виділяється за реакцією, кДж;

$Q_{\text{пот}}$ – втрати тепла у навколишнє середовище, кДж.

$$Q_{\text{вх}} = (100 \cdot 1,3574 + 57,5 \cdot 1,5608) \cdot t_{\text{вх}} = 225,486 \cdot t_{\text{вх}} ,$$

де 1,3574 – передбачувана середня об'ємна теплоємність газу при $t_{\text{вх}}$, кДж/(м³·град);

57,5 – об'єм водяної пари, яка подається в конвертор, м³;

1,5608 – передбачувана середня об’ємна теплоємність водяної пари при $t_{\text{вх}}$, кДж/(м³·град);

$$Q_p = \frac{8,48 \cdot 41000}{22,4} = 15521 \text{ кДж},$$

де 41000 – тепловий ефект реакції, кДж/моль.

$$Q_{\text{вих}} = (108,48 \cdot 1,4076 + 49,02 \cdot 1,5776)445 = 103514 \text{ кДж},$$

де 108,48 – об’єм сухого газу після конвертора СО першого ступеня, м³;
 1,4076 – середня об’ємна теплоємність сухого газу при 445°C,
 кДж/(м³·град);
 49,02 – об’єм водяної пари, яка виходить з конвертора, м³;
 1,5776 – середня об’ємна теплоємність водяної пари при 445°C,
 кДж/(м³·град);
 445 – температура парогазової суміші на виході із конвертора, °C.

Приймаємо $Q_{\text{пот}}$ рівним 500 кДж на 100 м³ сухого газу, який надходить в конвертор СО першого ступеня.

Рівняння теплового балансу:

$$225,486 \cdot t_{\text{вх}} + 15521 = 103514 + 500$$

Звідки $t_{\text{вх}} = 392$ °C.

8.4 Розрахунок теплового балансу конвертора СО другого ступеня

Тепловий баланс реактора:

$$Q_{\text{вх}} + Q_p = Q_{\text{вих}} + Q_{\text{пот}},$$

де $Q_{\text{вх}}, Q_{\text{вих}}$ – фізичне тепло газової суміші на вході і виході з конвертора, кДж;

$Q_{\text{р}}$ – кількість тепла, що виділяється за реакцією, кДж;

$Q_{\text{пот}}$ – втрати тепла у навколишнє середовище, кДж.

$$Q_{\text{вх}} = (108,48 \cdot 1,3787 + 49,02 \cdot 1,5280) \cdot t_{\text{вх}} = 224,46 \cdot t_{\text{вх}},$$

де 1,3787 – передбачувана середня об'ємна теплоємність газу при $t_{\text{вх}}$, кДж/(м³·град);

49,02 – об'єм водяної пари, яка подається в конвертор, м³;

1,5280 – передбачувана середня об'ємна теплоємність водяної пари при $t_{\text{вх}}$, кДж/(м³·град);

$$Q_{\delta} = \frac{3,7 \cdot 41000}{22,4} = 6772 \text{ кДж},$$

де 41000 – тепловий ефект реакції, кДж/моль.

$$Q_{\text{вих}} = (112,18 \cdot 1,3796 + 45,32 \cdot 1,5324) 240 = 53700 \text{ кДж},$$

де 112,18 – об'єм сухого газу після конвертора СО другого ступеня, м³;

1,3796 – середня об'ємна теплоємність сухого газу при 240 °С, кДж/(м³·град);

45,32 – об'єм водяної пари, яка виходить з конвертора, м³;

1,5324 – середня об'ємна теплоємність водяної пари при 240 °С, кДж/(м³·град);

240 – температура парогазової суміші на виході із конвертора, °С.

Приймаємо $Q_{\text{пот}}$ рівним 420 кДж на 100 м³ сухого газу, який надходить в конвертор СО другого ступеня.

Рівняння теплового балансу:

$$224,46 \cdot t_{\text{вх}} + 6772 = 53700 + 420$$

Звідки $t_{\text{вх}} = 211 \text{ } ^\circ\text{C}$.

9 РОЗРАХУНОК ОСНОВНИХ АПАРАТІВ

9.1 Трубчаста піч

Кількість тепла, що передається крізь стінки реакційних труб на основі теплового балансу трубчастої печі (табл.8.2) складає:

$$(819532 + 893018 - 448044) \cdot 395 = 499,48 \cdot 10^6 \text{ кДж/год.}$$

Приймаємо температури стінок реакційних труб 950 °С, а теплове навантаження у розрахунку на внутрішню поверхню труб $314 \cdot 10^3 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$.

Тоді необхідна внутрішня поверхня нагріву реакційних труб складає:

$$\frac{499,48 \cdot 10^6}{314 \cdot 10^3} = 1590 \text{ м}^3.$$

Приймаємо реакційну трубу діаметром 71 мм, зовнішнім діаметром 114 мм (товщина стінки труб 21,5 мм) та довжиною опромінюваної частини 9,7 м.

Необхідну кількість реакційних труб:

$$\frac{1590}{3,14 \cdot 0,071 \cdot 9,7} = 735 \text{ шт.}$$

Матеріал труб – жаростійка сталь X25H20C2. приймаємо трубчасту піч з чотирьох реакційних камер по 140 труб у кожній камері. Загальний об'єм нікелевого каталізатора в трубах:

$$0,785 \cdot 0,071^2 \cdot 9,7 \cdot 735 = 28,2 \text{ м}^3$$

Об'ємна швидкість у розрахунку на природний газ при 0°С і 760 мм.рт.ст.

$$\frac{39500}{28,2} = 1400 \text{Г}^{-1}.$$

Це в межах робочих об'ємних швидкостей для конверсії в трубчастих печах на нікелевих каталізаторах.

9.2 Конвертор CH_4 другого ступеня

У верхній частині конвертора шахтного типу розташований змішувач повітря та парогазової суміші. Повітря потрапляє по 12 трубкам, парогазова суміш – двома тангенціальними вводами. Горіння газу з повітрям відбувається у верхньому вільному об'ємі конвертора над каталізатором.

Кількість кисню, що уводять з повітрям:

$$38,8 \cdot 3,533 \cdot 395 \cdot 0,21 = 11370 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Кількість тепла, що виділяється при взаємодії H_2 з O_2 за реакцією:



$$11370 \cdot 2 \cdot 10790 = 245 \cdot 10^6 \text{ кДж/год}.$$

Теплова загрузка незаповненого об'єму над каталізатором приймаємо рівною $10,5 \cdot 10^6 \text{ кДж/м}^3$. Тоді вільний об'єм у верхній частині конвертора складає:

$$\frac{245}{10,5} = 23,3 \text{ м}^3.$$

Для каталітичної зони конвертора приймаємо об'ємну швидкість 3300 г^{-1} по сухому газу після трубчатої печі.

$$\frac{353,3 \cdot 395}{3300} = 42,3 \text{ м}^3$$

При внутрішньому діаметрі реакційної зони конвертора $3,8 \text{ м}$ висота шару каталізатора складає:

$$\frac{42,3}{0,785 \cdot 3,8^2} = 3,73 \text{ м}$$

Конвертор зсередини футерований вогнетривкою цеглою. Для безпеки зовнішній корпус конвертора захищений водяною оболонкою. Тиск на виході з конвертора $3,24 \text{ МПа}$.

9.3 Конвертор СО першого ступеня

В конвертор завантажений середньотемпературний залізохромовий каталізатор. Об'ємну швидкість по сухому газу, який надходить в конвертор СО, приймаємо рівною 2700 г^{-1} . тоді необхідний об'єм каталізатора (з 10% запасом) складе:

$$1,1 \cdot \frac{512,778 \cdot 39500}{2700 \cdot 100} = 111,4 \text{ м}^3.$$

В даний час використовують конвертори з радіальними каталізаторними коробками, які складаються з двох або трьох корзин. Прийmemo внутрішній діаметр корпусу апарата $3,8 \text{ м}$ (товщина стінки 77 мм); внутрішній діаметр

перфорованого корпусу корзини 3,6 м; зовнішній діаметр центральної перфорованої труби 1,02 м.

Загальна висота робочого шару середньо температурного каталізатора дорівнює:

$$\frac{111,4}{0,785(3,6^2 - 1,02^2)} = 11,91 \text{ м.}$$

Гідравлічний опір шару каталізатора в конверторі з радіальною каталізаторною коробкою буде визначатися відстанню в радіальному напрямку між перфорованими центральною трубою та зовнішнім корпусом каталізаторної корзини. Загальний гідравлічний опір такого конвертора оксиду вуглецю, як правило, не перевищує 0,02 МПа.

10 ОХОРОНА ПРАЦІ

10.1 Загальна характеристика умов здійснення технологічного процесу

Охорона праці це система правових соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних лікувально-профілактичних заходів і засобів, спрямованих на зберігання життя здоров'я і забезпечення працездатності людини в процесі праці [8].

Задачами охорони праці є зведення до мінімуму можливостей захворювань і числа нещасних випадків з одночасним забезпеченням нормальних і здорових умов праці при його максимальній продуктивності.

Аналіз шкідливих та небезпечних факторів, які є в технологічному процесі наведені в таблиці 10.1.

Таблиця 10.1 – Перелік шкідливих та небезпечних виробничих факторів та їх джерела

| Небезпечний (шкідливий) виробничий чинник | Нормативно-технічний документ, що регламентує вимоги безпеки | Джерело виникнення | Характер дії на організм людини нормована величина та значення | Нормована величина та значення |
|---|--|-----------------------|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Висока електрична напруга, 380 В | ПУЕ-87[10] ГОСТ12.1.030-81*[11] | Щит керування та інш. | Чинить термічну, електролітичну, механічну, і біологічну дію. | Значення порогу відчутності струму: змінного 0,6-1,6, постійного 5-7мА.невідпус-кання струму: змінного 10-15 мА, |

Кінець таблиці 10.1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|--|-------------------------------|--|---|
| | | | | постійного 50-80 мА. Фібриляційний струм: постійний 300мА, змінний 100 мА |
| Вибухово-пожежонебезпечність (CH ₄ , CO, H ₂) | ГОСТ 12.1.004-91*[12] ГОСТ12.1.044.-89*[13] ДСТУ 2272-2006[14] | Конвертор, шахтний реактор. | При потраплянні людини в епіцентр пожежі, вона звичайно отримує великого ступеня опік задуха димом і смерть. | Дивись табл. 10.3 |
| Шум | ГОСТ 12.1.003-83*[15] ДСН 3.3.6037-89[16] | Конвертор, та інш. | Викликає шумову хворобу. Порушення слуху. Психологічна та фізіологічна дія. | Рівень звукового тиску, L _p , дБ. Рівень звуку, L _A , дБА, L _A =80дБА |
| Вібрація | ГОСТ 12.1.012-90[17] ДСН 3.3.6.039-99[18] | | Викликає вібраційну хворобу, діє на Ц.Н.С. | Віброшвидкість, V, м/с. Віброприскорення, а, м/с, або їх логарифмічні рівняння, L _v , L _a , дБ. L _v =92дБ |
| Шкідливі речовини (CH ₄ , CO, H ₂) | ГОСТ 12.1.005-88[19] ГОСТ12.1.007-88[20] | Конвертор, шахтна піч та інш. | ГДК, мг/м ³ | (див.табл.10.2) |
| Несприятливий мікроклімат(підвищення температура матеріалів та обладнання) | ГОСТ 12.1.005-88[19] ДСН 3.3.6.042-99[21] | Конвертор та інш. | Опіки, підвищення температури тіла. | Оптимальна та припустима відносна вологість %, температура t°С, швидкість руху повітря, V, м/с. |

Токсикологічна характеристика речовин та матеріалів, що обертаються у виробництві наведено у таблиці 10.2

Таблиця 10.2. Характеристика речовин та матеріалів, що обертаються у виробництві

| Назва матеріалу | Клас небезпеки ГОСТ12.1.007-88[20] | ГДК у повітрі роб. зони, мг/м ³ ГОСТ 12.1.005-88[19] | Характер дії речовини на організм людини [19] | Перша допомога і заходи безпеки[19] |
|-----------------|---------------------------------------|--|--|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| CO | 4 | 20 | Токсична дія на клітини, зменшується потреба тканинами кисню, важкість та здавлювання голови, нудота, шум у вухах, втрата свідомості | Віднести людину на свіже повітря, зігріти, дати випити каву або чаю – при легких випадках, при отруєнні важкої та середньої ступені – швидка госпіталізація. Протигаз марки CO. |
| H ₂ | – | – | При високому тиску шкідливе. | Протигаз |
| CO ₂ | – | – | Головна біль, подразнення дихальних шляхів, відчущання тепла у грудях, завищення кровеносного тиску. | Свіже повітря, кисень, штучне дихання, шланговий протигаз типу ПШ-1, ПШ-2. |
| CH ₄ | 4 | 300 | Наркотична дія на організм людини, викликає головну біль, нудоту, задушення. | Фільтруючий протигаз марки «А», віднести людину на свіже повітря. |

Кінець таблиці 10.2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------|---|-----|---|---|
| N ₂ | - | 0,1 | Токсичне. Викликає враження ЦНС. Порущується вуглеводневий, жировий обмін. Подразнює шкіру та слизову оболонку ока. | Протигаз марки А або БКФ. Захисні окуляри. Печатки. |
| H ₂ S | - | 10 | Сильний нервова отрута. Подразнює дихальні шляхи та очі. | Протигаз М, КД. Спецодяг. Кислородні прибори. |

Пожежно і вибухонебезпечні властивості речовин і матеріалів, що застосовується у процесі, наведені у табл.10.3.

Метан — безбарвний газ без запаху і смаку, майже у два рази легший від повітря. У воді малорозчинний. Метан являє собою малоактивну в хімічному відношенні речовину. При звичайних умовах він досить стійкий до дії кислот, лугів і окисників. Так, при пропусканні метану через розчин KMnO₄, який є досить сильним окисником, він не окислюється і фіолетове забарвлення розчину не зникає.

Таблиця 10.3 – Характеристика пожежовибухової і пожежної небезпеки речовин і матеріалів, що обертаються у виробництві

| Назва речовини (матеріалу) | Характеристика пожежної вибухонебезпечності | Показники пожежно і вибухонебезпечності ГОСТ ГОСТ12.1.044.-89*[13] | | | | Категорія і клас Вибухонебезпечності суміші |
|----------------------------|---|--|------------|------------------------|------------------------|---|
| | | tсп %°c | tсм.зм, °c | ННМР, г/м ³ | ВКМР, г/м ³ | |
| H ₂ | ГГ | - | 450 | 4,09 | 80,0 | II С, T1 |
| CO | ГГ | - | 500 | 12,5 | 80,0 | II А, T1 |
| CH ₄ | ГГ | - | 500 | 5,04 | 15,4 | II А, TT |
| H ₂ S | ГГ | - | 300 | 4,0 | 61,0 | II В, T3 |

Характерна для метану також реакція з хлором, яка відбувається при звичайній температурі під впливом розсіяного світла (при прямому сонячному світлі може статися вибух). В атмосфері повітря метан горить безбарвним полум'ям з виділенням значної кількості тепла. З повітрям метан утворює вогненебезпечну вибухову суміш. При нагріванні метану без доступу повітря до температури вище 1000 °С він розкладається на елементи — на вуглець (сажу) і водень.

Оксид вуглецю (II) - безбарвний, дуже отруйний газ без запаху. На повітрі він спалахує при 700 °С і горить характерним голубуватим полум'ям з утворенням оксиду вуглецю (IV). Через свою отруйність оксид вуглецю (II) є дуже небезпечним для організму людини. Ця небезпека збільшується тим, що він не має запаху і отруєння може настати непомітно. Навіть незначні його кількості, що потрапляють у повітря і вдихаються людиною, викликають запаморочення і нудоту, а вдихання повітря, в якому міститься 0,3 % CO за об'ємом, може швидко привести до смерті.

H_2 - безколірний, без запаху і смаку газ, молекула якого складається з двох атомів гідрогену. Водень реагує з неметалами, з металами утворюються гідриди. Суміш водню з киснем (гримучий газ) вибухає при підпалюванні. Суміш двох об'ємів водню та одного об'єму кисню називається гримучим газом.

Відповідно НАПБ Б.03.002-2007 [22] приміщення цеху за пожежною та вибухопожежною безпекою відноситься до категорії А, так як використовується пильні гази. Будівля цеху відноситься до I, II ступенів вогнестійкості відповідно ДБН В 1.1.-7-2002 [23].

По ступені небезпеки ураження електричним струмом відноситься згідно ПУЕ-87-87[10], до особливо небезпечних приміщень, тому що є можливість одночасного дотику до маючих з'єднань із землею металоконструкцій будівлі, технологічних апаратів, з однієї сторони, і металевим корпусом електрообладнання, з іншої, а також температура повітря підвищується.

Згідно з ДНАОП 0.03-3.01-71[24], ширина санітарно-захисної зони складає 1000 м., тобто підприємство відноситься до I класу, згідно санітарній класифікації виробництв.

10.2 Промислова санітарія

Характеристика виробничого освітлення наведена у табл. 10.4.

Так як цех знаходиться в IV поясі світлового клімату,

$$e_n = m \cdot N \cdot e_n,$$

де e_n – нормативне значення КПО для IV розряду зорових робіт, %:

m – коефіцієнт світлового клімату, який складає 0,9 (вікна на північ);

N – номер групи забезпеченості природним світлом.

$$e_2 = 0,9 \cdot 0,9 = 0,81 \%$$

$$e_2 = 2,4 \cdot 0,9 = 2,16 \%$$

Таблиця 10.4 – Характеристика виробничого освітлення (ДБН В.2.5-28-2006)

| Хар-ка роботи | Розмір об'єкта розрізнення, мм | Розряд і підрозряд зорової роботи | Природне освітлення | | Штучне освітлення | | |
|--------------------|--------------------------------|---------------------------------------|---------------------|------------------------|----------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| | | | вид | $e_n^{\text{III}}, \%$ | вид | $E_{\text{min}}, \text{лк}$ | Джерело світла, тип світильника |
| Середньої точності | 0.5-1.0 | IV в (фон середній, контраст-середній | Суміщене | 0,9 | Загальне комбіноване | 200 | Дюгові ртутні лампи ДРЛ-250, ГсРМ-250 |
| | | | Комбіноване | 2,4 | | 400 | |

Згідно з ГОСТ 12.1.005-88 [19], ДСН 3.3.6.042-99[21] з урахуванням при виконанні робіт та періоду року вибрали метеорологічні умови в робочій зоні, які наведені у табл.10.5.

Для забезпечення параметрів мікроклімату в проекті передбачено:

- 1) застосування згідно СНиП 2.04.0.5-91*[26] вентиляції, опалення в холодний період року.
- 2) герметизація обладнання (трубчаста піч, шахтний реактор та інше);
- 3) автоматизація процесу;
- 4) теплоізоляція обладнання (трубчаста піч, шахтний реактор).

Таблиця 10.5 – Допустимі і оптимальні параметри метеорологічних умов

| Категорії робіт з витрат | Період року | Температура, °С | | Відносна вологість, % не більш | | Швидкість руху повітря, м/с не більше | |
|---------------------------|-------------|-----------------|------------|--------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|
| | | Припустима | Оптимальна | Припустима | Оптимальна | Припустима | Оптимальна |
| Середньої важкості П а | Холодний | 17-25 | 18-23 | 75 | 40-60 | 0,3 | 0,2 |
| | Теплий | 18-27 | 21-23 | 65 (при 25 °С) | 40-60 | 1,2-0,4 | 0,3 |

10.3 Заходи безпеки

Технологічний процес складається з наступних стадій:

- 1) конверсія метану;
- 2) термоокислювальний пероліз метану;
- 3) конверсія оксиду вуглецю (II)
- 4) очистка природних і технологічних газів

Для забезпечення безпечного ведення технологічного процесу та обслуговування обладнання згідно ГОСТ 12.3.002 – 75*[31], ГОСТ 12.2.003 – 91* [32] у проекті передбачені наступні заходи:

- 1) механізація процесу;
- 2) автоматизація процесу;

- 3) використання вентиляції;
- 4) герметизація обладнання (шахтний реактор та інші);
- 5) використання ЗІЗ (спецодяг, фільтруючий протигаз марки СО, В, шланговий ізолюючий, кисневий ізолюючий).

Для забезпечення безпечних умов роботи на обладнанні у проекті передбачені:

- 1) металеві огороження рухаючих частин обладнання, виключення можливого травматизму обслуговуючого персоналу;
- 2) використання приладів для контролю технологічних процесів та щитів КВП дистанційного керування;
- 3) використання звукової і світлової сигналізації для попередження працюючих на агрегатах про їх зупинку.

На підприємстві електроенергія постачається із трьохфазної чотирьохпровідної мережі з глухозаземленою нейтраллю. Струм змінний з частотою 50 Гц, напруга 380 В.

Для забезпечення електробезпеки в проекті передбачені наступні заходи:

- 1) ізоляція струмоведучих частин та її контроль;
- 2) застосування малих напруг (до 12 В);
- 3) занулення обладнання, захисне відключення;
- 4) застосування електрозахисних заходів (гумові килими, рукавиці, ізолюючі підставки, діелектричні калоші);
- 5) двигуни закритого типу без засобів вибухозахисту. Оболонка зі ступенем захисту не нижче IP 54.

10.4 Пожежна безпека

Пожежна безпека згідно ГОСТ 12.1.004 – 91* [14] забезпечується системою попереджень пожежі, системою протипожежного захисту і організаційно - технічними заходами, вибухобезпека – системою заходів відповідно ГОСТ 12.1.010 – 76* [37].

Реалізація вимог системи запобігання пожежі та вибуху досягається запобіганням умов утворення пожежо- та вибухонебезпечного середовища (автоматичний контроль повітряного середовища у виробничому приміщенні і газового складу у середині апарату, герметизація апаратів (реакторів), застосування вентиляції та ін.) та виникнення джерел запалювання в пожежонебезпечному середовищі (вимоги до виконання і застосування електрообладнання, захист від статичної електрики і блискавки). Для попередження виникнення пожежо- і вибухонебезпечних сумішей в проекті передбачено використання газоаналізаторів (СДК – 3, СТХ – 5). Оскільки клас зон у приміщенні 1,2, то використовують електродвигуни закритого типу без засобів вибухозахисту. Оболонка зі ступенем захисту не нижче IP 54.

Захист від статичної електрики здійснюється згідно з вимогами ГОСТ 12.1.018 – 93 [34], НПАОП 0.00 – 1.29 – 97 [35] і реалізується запобіганням розрядів статичної електрики (заземлення технологічного обладнання, робочих площин та ін.), зниженням електризації у процесі виробництва (зменшення швидкості подачі матеріалів, очистка від домішок).

Згідно з вимогами ДСТУ Б В.2.5 – 38:2008 [36] рівень захисту від блискавки проектуємого об'єкту II. Тому для захисту від прямих ударів блискавки передбачені стержневі блискавковідводи; для захисту від її вторинних проявів (імпульсної перенапруги та електромагнітного імпульсу блискавки) – заземлення металоконструкції, введів комунікацій в будівлю, затяжка не менше 4 болтів на кожному фланці, накладення перемичок на трубопроводі в місцях їх обмеження, з'єднання підземних комунікацій до арматури залізобетонного фундаменту.

Заходи системи протипожежного захисту передбачають наявність заходів оповіщення про пожежу (електрична пожежна сигналізація, телефоний зв'язок, радіозв'язок та ін.), застосування заходів пожежогасіння (зовнішній водопровід, внутрішній водопровід, первинні засоби

пожежогасіння: вогнегасники повітряно-пінного типу ВПП – 10 – 4 штуки, вуглекислотний – ВВК – 5 – 1 штука, ящик з піском).

11 ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ

11.1 Виробнича програма підприємства

Однією з важливих проблем сучасного розвитку виробничої бази в Україні є збільшення ефективності роботи транспорту, поліпшення капітальних будівель і забезпечення населення товарами хімічної промисловості, в тому числі аміаком.

Річний фонд часу роботи устаткування залежить від режиму роботи цеху. Завод по виробництву кальцинованої соди працює по 2 зміни, кожна з якої складає 12 годин. Фонд часу роботи технологічного обладнання розраховується по формулі:

$$T_{\text{эф}} = (K - Z_{\text{пл}}) \cdot Z \cdot t,$$

де $T_{\text{эф}}$ – ефективний фонд часу роботи одиниці устаткування, год/рік;

K – календарний фонд часу, 365 днів;

$Z_{\text{пл}}$ – планові зупинки обладнання за рік, днів;

Z – кількість змін на добу;

t – тривалість зміни.

$$T_{\text{эф}} = (365 - 25) \cdot 2 \cdot 12 = 8160 \text{ год/рік.}$$

Для агрегатів безперервної дії розрахунок виробничої потужності цеху в загальному вигляді визначається по формулі:

$$M = A \cdot П \cdot T_{\text{эф}}$$

де M – потужність цеху, т/рік;

A – кількість однотипного устаткування, 1 шт.;

$П$ – максимальна продуктивність обладнання, 56 т/год.;

$$M = 1 \cdot 56 \cdot 8160 = 456960 \text{ т/рік.}$$

Виробнича програма визначається за формулою:

$$ВП = M \cdot K_3,$$

де ВП – виробнича програма, т/рік;

K_3 – коефіцієнт завантаження обладнання, дорівнює 0,9;

$$ВП = 456960 \cdot 0,9 = 411264 \text{ т/рік.}$$

11.2 Розрахунок вартості і потреби у сировині та матеріалах

При проектуванні цеху по виробництву продукту неорганічної хімії необхідно визначити річну потребу в сировині і реактивах. Питомі норми витрат хімікатів визначаються за даними технологічної частини проекту. Розрахунок річної потреби в сировині і матеріалах наведено у таблиці 8.1

11.3 Визначення витрат і вартість енергоресурсів

розрахунок потреби в електроенергії, пари, води і т.д. наведено у таблиці 11.2.

11.4 Розрахунок чисельності промислово-виробничого персоналу та річного фонду оплати праці

Річний фонд оплати праці складається із фонду основної заробітної платні і фонду додаткової оплати праці. Річний фонд роботи одного робітника приведено в таблиці 11.3.

Таблиця 11.1 – Розрахунок річної потреби в сировині і матеріалах

| Найменування | Річний випуск продукції, т | Одиниця виміру | Питома норма витрати, т/т | Оптова ціна грн./т | Потреба на річний випуск, од. | Витрати | |
|--------------|----------------------------|----------------|---------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------|-----------------------------|
| | | | | | | на 1 т, грн. | на річний випуск, тис. грн. |
| Метан | 411264 | т | 1,19 | 7200 | 489404,16 | 8568,00 | 3523709952,00 |
| Всього | | | | | 489404,16 | 8568,00 | 3523709952,00 |

Таблиця 11.2 – Зведена таблиця витрат і вартості енергоресурсів

| Найменування | Норма витрат, од./т | Річний випуск продукції, т | Ціна, грн./од. | Потреба на річний випуск, од. | Витрати | |
|-----------------------------------|---------------------|----------------------------|----------------|-------------------------------|--------------|-----------------------------|
| | | | | | на 1 т, грн. | на річний випуск, тис. грн. |
| Електроенергія, кВт·год | 78 | 411264 | 2,6 | 32078592,00 | 202,8 | 83404339,20 |
| Вода, м ³ | 139 | | 4,2 | 57165696,00 | 583,8 | 240095923,20 |
| Вода хім. очищена, м ³ | 5,44 | | 12,8 | 2237276,16 | 69,632 | 28637134,85 |
| Всього | | | | | 856,23 | 352137397,25 |

Таблиця 11.3 - Баланс робочого часу одного робітника

| Показник | Робітники | |
|--|-----------|-----------|
| | Основні | Допоміжні |
| Календарний фонд часу, дні | 365 | 365 |
| Неробочі дні, всього в тому числі, вихідні | 150 | 150 |
| Номінальний фонд робочого часу, дні | 215 | 215 |
| Невиходи на роботу, дні | 40 | 40 |
| чергові та додаткові відпуски | 24 | 24 |
| навчальні відпусти | 4 | 4 |
| тимчасова непрацездатність | 10 | 10 |
| по інші невиходи, дозволені законодавством | 2 | 2 |
| Корисний фонд робочого часу, дні | 177 | 177 |
| Середня тривалість робочого дня, год. | 12 | 12 |
| Корисний фонд робочого часу в рік, год. | 2100 | 2100 |

Розрахунок праці керівників, спеціалістів, службовців наведено у таблиці 11.4.

Розрахунок чисельності та річного фонду оплати праці основних і допоміжних робітників наведено в таблиці 11.5

Таблиця 11.4 – Розрахунок РФОП керівників і спеціалістів

| Посада | Чисельніст, чол. | Місячний оклад, грн. | Основний фонд, грн. | Премія грн. | Річний фонд оплати праці, грн. |
|-----------------------|------------------|----------------------|---------------------|-------------|--------------------------------|
| Начальник цеху | 1 | 12000,00 | 144000,00 | 57600,00 | 201600,00 |
| Інженер-механік | 1 | 10500,00 | 126000,00 | 50400,00 | 176400,00 |
| Інженер-технолог | 1 | 11000,00 | 132000,00 | 52800,00 | 184800,00 |
| Інженер-електрик | 1 | 10000,00 | 120000,00 | 48000,00 | 168000,00 |
| Начальник лабораторії | 1 | 9400,00 | 112800,00 | 45120,00 | 157920,00 |
| Прибиральник | 2 | 5000,00 | 108000,00 | 43200,00 | 151200,00 |
| Всього | 7 | | | | 1039920,00 |

Таблиця 11.5 – Розрахунок річного фонду оплати праці основних і допоміжних робочих

| Найменування професії | Чисельність | | | Корисний фонд часу одного робочого, год/рік | Таргтар та розряд | Годинна тарифна ставка, грн./год. | Фонд заробітної плати, грн | | Основний фонд заробітної плати, грн. | Додатковий фонд заробітної плати, грн. | Річний фонд оплати праці, грн. |
|-----------------------|-------------|---------|----------|---|-------------------|-----------------------------------|----------------------------|--------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------|
| | За зміну | За добу | облікова | | | | Заробітна плата за тарифом | Доплати і надбавки | | | |
| Основні робочі | | | | | | | | | | | |
| начальник зміни | 2 | 4 | 6 | 2100 | - | 43,00 | 541800,00 | 162540,00 | 704340,00 | 140868,00 | 845208,00 |
| майстер зміни | 14 | 28 | 42 | | - | 36,00 | 3175200,00 | 952560,00 | 4127760,00 | 825552,00 | 4953312,00 |
| апаратник | 28 | 56 | 84 | | 6 | 25,10 | 4427640,00 | 1328292,00 | 5755932,00 | 1151186,40 | 6907118,40 |
| лаборант | 6 | 12 | 18 | | 5 | 24,30 | 918540,00 | 275562,00 | 1194102,00 | 238820,40 | 1432922,40 |
| Всього | 50 | 100 | 150 | | | | | 2718954,00 | 11782134,00 | 2356426,80 | 14138560,80 |
| Допоміжні робочі | | | | | | | | | | | |
| змінний слюсар | 4 | 8 | 12 | 2100 | 5 | 24,3 | 612360,00 | 183708,00 | 796068,00 | 159213,60 | 955281,60 |
| змінний електрик | 2 | 4 | 6 | | 4 | 22,8 | 287280,00 | 86184,00 | 373464,00 | 74692,80 | 448156,80 |
| змінний механік | 6 | 12 | 18 | | 6 | 25,1 | 948780,00 | 284634,00 | 1233414,00 | 246682,80 | 1480096,80 |
| змінний наладчик | 4 | 8 | 12 | | 5 | 24,3 | 612360,00 | 183708,00 | 796068,00 | 159213,60 | 955281,60 |
| Всього | 16 | 32 | 48 | | | | | 738234,00 | 3199014,00 | 639802,80 | 3838816,80 |
| Разом | | | | | | | | | 14981148,00 | 2996229,60 | 17977377,60 |

11.5 Розрахунок собівартості продукції та прибутку

Розрахунок собівартості на одиницю продукції та річний випуск, а також розрахунок прибутку наведено у таблиці 11.6

Таблиця 11.6 – Розрахунок собівартості продукції та прибутку

| Найменування статей витрат | Витрати, грн. | | Структура витрат, % |
|--|------------------|------------------|---------------------|
| | на 1 т продукції | на річний випуск | |
| Сировина і основні матеріали | 8568,00 | 3523709952,00 | 90,35 |
| Паливно-енергетичні витрати | 856,23 | 352137397,25 | 9,03 |
| Основна заробітна платня основних виробничих робочих | 34,38 | 14138560,80 | 0,36 |
| Відрахування на соціальні потреби | 7,56 | 3110483,38 | 0,08 |
| Витрати по утриманню і експлуатації обладнання | 6,87 | 2827712,16 | 0,07 |
| Загальновиробничі витрати | 10,314 | 4241568,24 | 0,11 |
| Виробнича собівартість | 9483,36 | 3900165673,82 | 100 |
| Адміністративно-управлінські витрати | 948,34 | 390016567,38 | |
| Витрати на збут | 474,17 | 195008283,69 | |
| Повна собівартість | 10905,87 | 4485190524,90 | |
| Рентабельність, % | 10,00 | 10,00 | |
| Прибуток | 1090,58663 | 448519052,5 | |
| Оптова ціна продукції | 11996,45 | 4933709577,39 | |
| ПДВ, 20 % | 2399,29 | 986741915,5 | |
| Відпускна ціна з урахуванням ПДВ | 14395,74 | 5920451492,86 | |
| Торгова націнка | 2159,361 | 888067723,9 | |
| Роздрібна ціна продукції | 16555,11 | 6808519216,79 | |

Таким чином, виробництво кальцинованої соди є економічно вигідним та конкурентоспроможним, оскільки ціна 1 т аміаку дорівнює 14395,74 грн.

ВИСНОВКИ

В дипломній роботі було розроблено відділення конверсії природного газу та оксиду вуглецю (II) у цеху синтезу аміаку з продуктивністю 1600 т/добу за NH_3 .

Розглянуті та обґрунтовані різні способи конверсії метану та вибраний оптимальний спосіб – двоступенева парова конверсія метану та оксиду вуглецю (II). Розглянуті характеристики сировини, основні технологічні характеристики каталізаторів.

Було розглянуто і обґрунтовано фізико-хімічні основи конверсії метану та оксиду вуглецю (II) та їх технологічні параметри, такі як тиск, температура, вплив каталізатору та співвідношення вихідних речовин. Досліджено вплив температури на константу швидкості основної реакції. Обрано, описано і обґрунтовано технологічну схему конверсії природного газу. Складені матеріальний та тепловий баланси виробництва. Основним реактором було вибрано та розраховано трубчасту піч, особливістю якої є можливість використання тепла димових газів, що економить витрати на паливо. Встановлено, що доцільним є використання теплообмінного реактора риформінгу.

Виконано економічний розрахунок собівартості водню та розглянуто розділ з охорони праці з метою забезпечення мінімальних ризиків при виконанні операцій технологічного процесу.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Технологія зв'язаного азоту: підручник / Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О. Я. ЛОБОЙКО, Г. І. ГРИНЬ та ін. – Харків : НТУ «ХП», 2007. – 536 с.
2. Краткий справочник физико-химических величин. /Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой – [8-ое изд., перераб.]. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
3. Технология связанного азота / Атрощенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П. и др. К.: Вища школа, 1985 – 327с.
4. Технологія аміаку. / Янковський М.А., Демиденко І.М., Мельников Б.І., Лобойко О.Я. Дніпропетровськ: УДХТУ, 2004 – 300с.
5. Справочник азотчика [Текст]: в 2-х т. Т. 1.: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез амиака. Синтез метанола. / общ. ред. Е. Я. Мельников. – М. : Химия, 1967. – 492 с. : ил.
6. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв (ч.1.Зв'язаний азот): Підручник / Лобойко О.Я., ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л., Слабун І.О. та ін. – Харків: НТУ"ХП", 2001. – 512 с.
7. Катализаторы среднетемпературной конверсии оксида углерода /Л.П. Кубрак // Катализаторы. НПК "Алвиго-КС". Северодонецк, 2002.
8. Технологический регламент производства аммиака мощностью 1360т/сут. по проекту фирмы ТЕС. - Северодонецк, 1980.
9. ГОСТ 12.0.003-74*. ССБТ. Небезпечные и вредные производственные факторы. Классификация. – Введен 01. 01. 76.
- 10.Правила устройства электроустановок. ПУЭ-87-М: Енергоатомиздат, 1987
11. ГОСТ 12.1.030-81*. ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление. – Введен 01.01.82
12. ГОСТ 12.1.004-91*. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования. – Введен 01.07.95.

13. ГОСТ 12.1.044.-89*.ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.. – Введен 01.01.91.
14. ДСТУ 2272-2006.ССБП. Пожежна безпека. Терміни та визначення - Діє з 01.01.07
15. ГОСТ 12.1.003–83*. ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.– Введен 01.07.89.
16. ДСН 3.3.6.037-99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку - К. 1999
17. ГОСТ 12.1.012-90. ССБТ. Вибрационная безопасность. Общие требования – Введен 01.01.91.
18. ДСН 3.3.6.039.99 Санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації.- К, 1999.
19. ГОСТ 12.1.005 – 88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.– Введен 01.01.89.
20. ГОСТ 12. 1. 007 – 88 (76). ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования – Введен 01.01.89.
21. ДСН 3.3.6.042–99. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень. – К.: 2000.
22. НАПБ Б.03.002.-2007. Норми визначення категорії приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною і пожежною небезпекою. Діє з 03.12.07.
23. ДБН В.1.1.-7-2002. Пожежна безпека об'єктів будівництва. - Діє з 01.01.03.
- 24.ДНАОП 0.03-3.01-71 Санітарні норми проектування промислових підприємств. – Діє з 01.01.1972.
- 25.ДБН В.2.5-28-2006. Природне і штучне освітлення. - К. Мін буд, - 2006.
26. СНиП 2.04.05-91*У. Отопление, вентиляция и кондиционирование. – М.: Стройиздат. 1992.

27. ГОСТ 12.1.010-76*. ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования – Введен 01.01.79.

28.ГОСТ 2.789-74. ЕСКД. Обозначения условные графические. Аппараты теплообменные. – Введен 01.01.75

29. ГОСТ 2.790-74. ЕСКД. Обозначения условные графические. Аппараты колонные. – Введен 01.01.75

30. ГОСТ 2.792-74. ЕСКД. Обозначения условные графические. Элементы и устройства машин и аппаратов химических производств. – Введен 01.01.81

