

Введение Производство технического водорода является одним из приоритетных направлений развития химической промышленности. Водород играет важную роль в производстве аммиака, метанола, мыла, пластмасс [1]. Также он является важным продуктом при создании моторного и дизельного топлива. В большинстве случаев водород получают в виде синтез-газа - смесь водорода и окиси углерода [2]. Промышленное производство синтез-газа основано на трех хорошо известных методах. 1) Газификация угля. Исходным сырьем является каменный уголь. Реакция протекает при температуре 900-1000°C $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$ 2) Парциальное окисление углеводородов $C_nH_{2n+2} + \frac{1}{2}nO_2 \rightarrow nCO + (n+1)H_2$ Данный способ применим к любому сырью, содержащему углеводороды, но наиболее часто используется высококипящая фракция нефти - мазут [3]. 3) Паровая конверсия метана (ПКМ). Здесь сырьем является природный газ, который почти полностью состоит из метана. Паровая конверсия метана (ПКМ) проводят в печах риформинга при температуре 750 - 900°C по следующей схеме: $CH_4 + H_2O (пар) \rightarrow 3 H_2 + CO$. В данной реакции происходит неполное окисление метана. Окись углерода, образованная в качестве побочного продукта, может быть переработана в водород и двуокись углерода при помощи водяного пара по реакции: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ Этот процесс дает дополнительный выход технического водорода, что увеличит выход продуктового водорода. В конечном счете, остается только очистить технологический газ от примесей - двуокиси углерода, непрореагировавшего метана и окиси углерода. В этом процессе особое внимание необходимо уделить тому, чтобы не происходило закоксовывание никелевого катализатора. Соотношение водяного пара и углерода необходимо поддерживать в пропорции 2/1, но во избежание образования углерода необходимо увеличить это соотношение до 2,2/1. Основным критерием ПКМ является надежность, безопасность и простота эксплуатации. Поэтому этот метод получил наибольшее распространение в промышленности, как в России, так и за ее пределами [4]. Производство технического водорода этим методом освоено на заводе ОАО «Танеко» г. Нижнекамск. Здесь получаемый водородсодержащий газ (ВСГ) в дальнейшем отправляется на установку гидрокрекинга. Пройдя реактор гидрокрекинга, газовая смесь отправляется в сепаратор, где отделяется от непрореагировавшего ВСГ, После чего часть отправляется на факел. ВСГ на 97,14 % состоит из водорода, а остальная часть примеси - метан, двуокись углерода и окись углерода. Если эту часть ВСГ отправить в узел короткоциклового адсорбции для дальнейшей очистки водорода, то это позволит увеличить выход водорода в 1,5 раза и уменьшить потребления природного газа. Для этого необходимо увеличить число адсорберов для соответствия требованиям чистоты получаемого водорода. Затраты для этого оборудования окупятся в течение двух лет эксплуатации.

Описание процесса проектирования На первом этапе работы была подобрана

часть площадки всей установки паровой конверсии метана и составлена PI&D-схема в программе AutoCAD PI&D, в котором отражаются автоматизация всего оборудования. Сырье поступает в секцию по трубопроводу в компрессор U0001, из которого выходит с давлением 40 бар. Природный газ содержит соединения серы, отравляющие катализатор риформинга. Поэтому сырье направляется в отделение обессеривания, предварительно нагреваясь дымовыми газами в змеевике подогрева сырья E0004 секции рекуперации тепла печи риформинга, до температуры 380°C. Процесс сероочистки осуществляется в две стадии. В реакторе R0001 происходит гидрирование сераорганических соединений, поглощение сероводорода осуществляется в реакторах R0002, включенных последовательно. Очищенный сырьевой газ поступает на смешение с технологическим водяным паром. Паро-газовый поток поступает для предварительного подогрева в змеевик подогревателя сырья предриформинга E0002 конвективной зоны печи. Необходимое соотношение пар/углерод при нормальном режиме работы равно 2,2/1. Прошедшая подогрев смесь направляется в реактор предриформинга R0003. Температура потока на входе в предриформинг составляет 490°C и регулируется за счет впрыска котловой питательной воды или технологического конденсата в перегретый пар до точки смешения с сырьем. Однако использование питательной котловой воды должно быть сведено к минимуму, т.к. она может содержать каталитические яды. Предварительно конвертированный газ после нагрева в змеевике E0001 отделения рекуперации тепла отходящих газов H0001 далее распределяется по катализаторным трубам радиантной секции печи риформинга. Выходящий из печи технологический газ с температурой 915°C, отдает свое тепло на выработку пара в котле-утилизаторе B0001, где охлаждается до 280°C и поступает в реактор конверсии окиси углерода R0004. Из реактора R0004 технологический газ с температурой 330°C поступает в узел утилизации тепла. Технологический газ охлаждается в подогревателе питательной воды E0006, в змеевике деаэратора E0007, в подогревателе деминерализованной воды E0008 до температуры 33°C. После отделения влаги в сепараторе технологического конденсата D0001 газ поступает в систему очистки водорода КЦА. Технологический газ содержит около 25% примесей, в основном CO₂. В узле КЦА происходит окончательная очистка газа от примесей метана, окислов углерода путем адсорбции загрязнений на адсорбенте при высоком давлении и десорбции при низком давлении. В этот же узел можно отправить дополнительный поток ВСГ на очистку. Выходящий из адсорберов газ с температурой 38°C представляет собой водород высокой степени чистоты - 99.9% мол. Степень извлечения водорода составляет 89%. Полученный технический водород выводится по трубопроводу в секцию гидрокрекинга, небольшая его часть используется на производстве водорода для обессеривания сырья. После в процессе моделирования в программе AutoCAD Plant 3D было построено

трехмерное изображение установки паровой конверсии метана. При этом нужно отметить, что AutoCAD PI&D и AutoCAD Plant 3D входят в одну поставку. Они работают в одном диалоговом окне, запускаясь из соответствующего раздела диспетчера проектов. а б в Рис. 1 - Технологическая схема Рис. 2 Таким образом, в данной работе было предложено вести дополнительный поток непрореагировавшего водородсодержащий газ на очистку в узел короткоцикловой адсорбции на установке паровой конверсии метана, что способствует увеличению продуктового водорода. Это предложение позволит увеличить производство технического водорода при не большой модернизации существующей установки в 1,5 раза без дополнительного потребления природного газа. Была спроектирована технологическая схема с использованием программы и разработана 3D модель: оборудования, трубопроводов и металлоконструкций, используя программы AutoCAD Plant 3D.