УДК 661.53:66.08

Г. В. Кохно

О НЕКОТОРЫХ ПРЕДЛОЖЕНИЯХ ПО УСОВЕРШЕНСВТВОВАНИЮ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА АММИАКА

Азотная промышленность остается в числе ведущих отраслей во всех индустриально развитых странах. Мировая выработка аммиака в настоящее время превысила 200 млн. т в год. Многотоннажность производства поддерживает стремление инженеров-технологов улучшать технологию синтеза аммиака, делать её более экономичной, менее энергоёмкой и экологически безопасной на всех стадиях процесса.

Технические решения, принимаемые при разработке новых предложений, отражают современный уровень достижений в металлургии, машиностроении, производстве фильтрующих материалов и катализаторов, состоянии энергобазы и др. Развитие технологии идет по нескольким направлениям.

Технологические схемы агрегатов синтеза аммиака позволяют использовать практически все тепло экзотермических реакций для производства пара высокого давления, который затем используется для работы турбин, приводящих в движение компрессоры и насосы агрегата. Энерготехнологический принцип производства в настоящее время не обсуждается и принимается во всех новых проектах. Изменениям подвергаются, прежде всего, наиболее энергозатратные стадии: риформинг, синтез аммиака, очистка технологического газа от диоксида углерода.

На стадии риформинга, в его «классическом» варианте, для получения тепла, с целью проведения эндотермической конверсии углеводородов в трубчатых печах, применяют сжигание природного газа, и этот способ имеет свои недостатки, самый существенный из которых - большой расход природного газа. Например, в отечественном агрегате мощностью 1360 т/сут аммиака расход природного газа на отопление составляет 28000 $м^3$/час.

Фирма «ICI» предложила интересную разработку аппарата первичного риформинга GHR, в котором для проведения эндотермической конверсии используется тепло газов вторичного риформинга. Технологический газ, выходящий из вторичного риформинга с температурой около 900 ºС попадает в межтрубное пространство аппарата GHR Реакционные трубы представляют собой теплообменник типа «труба в трубе». Внутренняя труба служит для удаления конвертированного газа из аппарата, а между трубами имеется кольцевой зазор, заполненный катализатором. Таким образом, исходная парогазовая смесь проходит по кольцевому зазору через катализатор, где осуществляетя реакция, по внутренней трубе уходит на вторичный риформинг, а обогревается технологическим газом вторичного риформинга через стенки труб (рис. 1).

При конструировании GHR фирма «ICI» много внимания уделила проблеме возможного образования углерода и «пыления» металла. Были подобраны специальные материалы и сплавы, разработано специальное оребрение труб и др.

Особого внимания заслуживают не только разработанные, но и внедренные в промышленное производство две новые технологии фирмы «Kel-

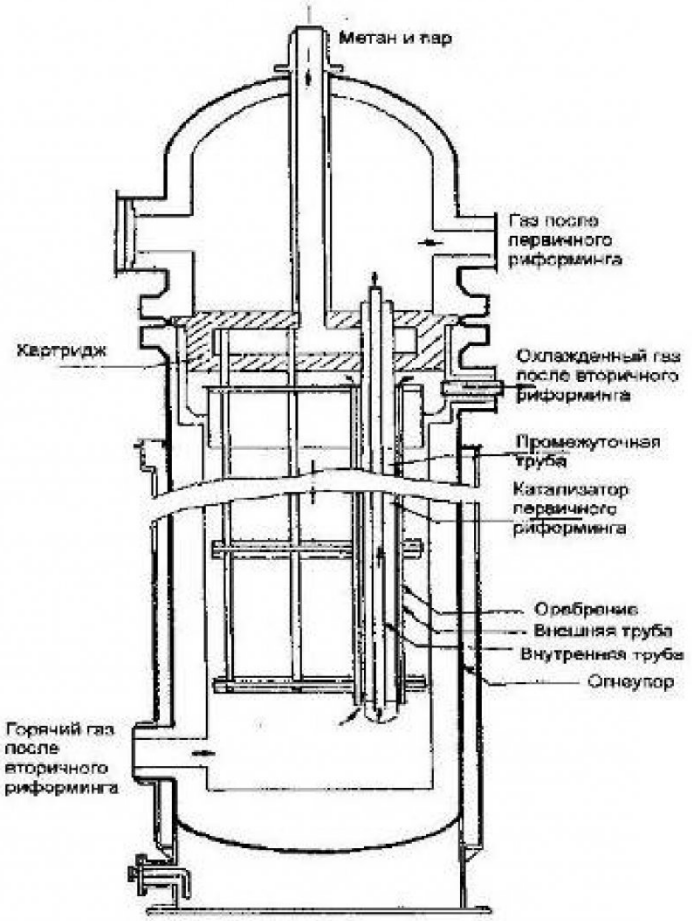

Рис. 1. Риформинг-установка с газовым обогревом GHR

loq»: новая система теплообменного риформинга углеводородов (KRES процесс) и усовершенствованная технология синтеза аммиака (KAAP).

В технологии KRES при работе агрегата нагретая смесь углеводородов и пара поступает одновременно в два реактора: теплообменного и автотермического риформинга. Конвертированный газ из реактора автотермического риформинга с температурой 1000 ºС поступает в межтрубное пространство теплообменного риформинга, где обогревает реакционную смесь первичного риформинга. Новая система теплообменного риформинга (вместо пламенного обогрева) включает реактор новой конструкции первичного риформинга и модифицированный реактор автотермического риформинга, в котором усовершенствована система смешения /сгорания и предусмотрено обогащение технологического воздуха кислородом. Организация параллельного потока газов в реакторе теплообменного риформинга (внутри поток газа на риформинг, снаружи конвертированный газ после автотермического риформинга) снижает перепад давления на трубы до двух ат. Содержание метана на выходе из реактора не превышает 0,3 %.

В технологии KAAP синтез-газ поступает сначала в конвертер с традиционным железным катализатором, охлаждается, после чего проходит дополнительный реактор с радиальной насадкой и катализатором нового состава на основе рутения на графитовом носителе. Содержание аммиака на выходе из реактора около 19 %. Кроме того ,чтобы предотвратить увеличение инертов в циркуляционном газе, введена вторичная продувка и установлен мембранный блок для улавливания водорода [1].

Сочетание этих двух предложений в производстве позволило значительно повысить мощность агрегата (с 540 до 820 т/сут) при одновременном снижении расхода пара на 30-40 % и энергии на 5-10 %. Энергопотребление агрегата составляет всего 6,5-6,9 Гкал на тонну получаемого аммиака. Испытав эту технологию, фирма «Kellog» разработала новый агрегат мощностью 1850 т/сут и продала лицензии двум компаниям в Тринидаде.

С целью уменьшения затрат энергии на конверсию природного газа, фирмой «Haldor Topsoe» предложено использовать предриформинг. В последнее время интерес к использованию предриформинга существенно вырос, так как позволяет дополнительно решить проблемы, связанные с непостоянством состава исходного сырья и для дополнительной защиты от серы катализатора первичного риформинга.

Фирмой «Haldor Topsoe» кроме того разработан новый тип колонны синтеза аммиака, который получил признание и широкое внедрение в производстве.

Отличается она, во-первых, радиальным ходом газа через катализатор, что позволяет использовать более активный катализатор, а во-вторых, в ней очень эффективно организована убывающая последовательность температур в зоне катализа, необходимая для обратимой экзотермической реакции.

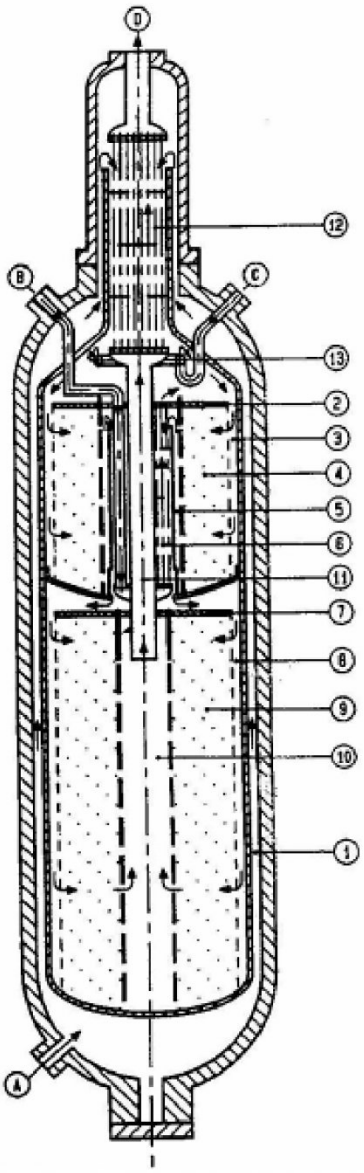

Рис. 2. Колонна синтеза аммиака фирмы «Haldor Topsoe»:
А – газовый вход охлаждения колонны (основной), В – газовый вход межслойного теплообменника, С – вход газа холодной дозировки, Д – газовый выход, 1 - внешний кольцеобразный зазор, 2 – накладка первого слоя, 3 – входная распределительная пластина первого слоя, 4 – первый слой катализатора, 5 – выходной зазор первого слоя, 6 – межслойный теплообменник, 7 – накладка второго слоя, 8 – входная распределительная пластина второго слоя, 9 – второй слой катализатора, 10 – выходная труба второго слоя, 11 – передающая труба, 12 – приточно/отточный теплообменник, 13 – кольцо для газа холодной дозировки

Холодный газ подается в межслойный теплообменник колонны, в котором он проходит по трубам, охлаждая газ, выходящий из первого слоя, а сам поступает в пространство над первым слоем катализатора, где смешивается с основным потоком, идущим на синтез на первый слой. Следовательно, холодный газ не разбавляет газ, уходящий с первой полки на вторую. Количество газа, поступающего в межслойный теплообменник, регулируется температурой газа на вводе его на второй слой катализатора (рис. 2).

На агрегатах синтеза аммиака ОАО «Азот» г. Кемерово замена четырехполочной насадки колонны синтеза на радиальную привела к заметному снижению давления в отделении синтеза (с 32 до 20 МПа) без уменьшения мощности агрегата по аммиаку.

Как следствие, снизились энергозатраты на компримирование синтез-газа, а в конечном счете снизилась себестоимость готового продукта.

Интересное усовершенствование технологии на стадии синтеза аммиака представил на обсуждение Скакун В. Ф., ОАО «Азот» г. Кемерово. Он предлагает установить дополнительно к основной колонне синтеза, работающей на циркуляционном газе, колонну предкатализа, которая работала бы на свежей азото-водородной смеси, не имеющей в своем составе аммиака. Достоинства такого режима синтеза очевидны. Газы после синтеза с обеих колонн затем объединять и охлаждать по имеющейся схеме.

По этому предложению в ГУ КузГТУ на кафедре химии и технологии неорганических веществ выполнен дипломный проект. Предварительные расчеты утверждают состоятельность такого способа решения стадии синтеза аммиака и в экономическом и в энергетическом плане.

Одним из путей снижения энергоемкости производства аммиака является уменьшение затрат низкопотенциального тепла в отделении абсорбционной очистки технологического газа от диоксида углерода. Осуществили это путем замены используемого ранее абсорбента моноэтаноламина (МЭА) на метилдиэтаноламин (МДЭА).

На отечественных агрегатах широкое внедрение его стало возможным после того, как было налажено производство МДЭА и активирующих добавок в г. Дзержинске, взамен аналогичной, но дорогой импортной продукции.

МЭА является хорошим абсорбентом, но имеет ряд недостатков: высокая коррозионная активность по отношению к нелегированным сталям, из-за чего применяют его водные растворы с концентрацией не более 20 % (это увеличивает перекачиваемые объемы и поэтому именно на этой стадии используется самое громоздкое оборудование); осмоление МЭА под воздействием рабочих температур стадии десорбции, а значит большой непродуктивный расход абсорбента; вспениваемость раствора.

В отличие от МЭА сорбент МДЭА обладает низкой коррозионной активностью.

Образцы стали Ст-3 в горячем растворе имеют скорость коррозии менее 0,01 мм/год.

Нет осмоления раствора даже при температурах более 200 ºС.

Замена абсорбента не требует серьезной переделки технологической схемы.

Из анализа работы на новом абсорбенте ЗАО «Куйбышевазот» и ОАО «Азот» г. Кемерово следует, что

1) увеличилась мощность стадии очистки конвертируемого газа и она перестала быть лимитирующей;

2) исключили из работы ряд теплообменных аппаратов и вентиляторов (экономия энергии 13,4 Гкал/час);

3) уменьшены объемы циркулирующего рабочего раствора с 1400 $м^3$/час до 1230 $м^3$/час;

4) уменьшился удельный расход МДЭА. Раньше тратили в год до 200 тонн 100 % МЭА, а МДЭА расходуется только 10 тонн (без первичной загрузки). Качество очистки газа остается попрежнему высоким.

Еще одним эффективным путем совершенствования технологии является утилизация продувочных газов. Предлагаются системы по выделению и рециркуляции водорода, включающие криогенные и мембранные установки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аммиак. Вопросы технологии / под ред. Н. А. Янковского – Донецк: Новая печать, ООО Лебедь, 2001.

2. Химическая технология неорганических веществ / под ред. Т. Г. Ахметова. – М.: Высш. шк., 2002.

Автор статьи:

Кохно
Галина Васильевна
- канд. хим. наук, доц. каф.
химии и технологии неорганических веществ КузГТУ
Тел. 3842-58-05-76