

ПРОЕКТИРОВАНИЕ РЕАКТОРА СЕРООЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА АММИАКА

Ершов Александр Николаевич

*студент, ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет»,
Тольятти*

Основным источником сырья для получения аммиака является природный газ, который содержит в своем составе соединения серы, которые являются каталитическими ядами для процессов паровой конверсии углеводородов и низкотемпературной конверсии окиси углерода. Поэтому природный газ перед поступлением на технологический процесс должен быть очищен от сернистых соединений. Сейчас в промышленности используют двухступенчатую схему сероочистки, при которой на первой стадии происходит гидрирование сераорганических соединений на алюмокобальтмолибденовом катализаторе с получением сероводорода, который на второй стадии поглощается цинковыми поглотителями [1-3].

Технология получения аммиака была запроектирована еще в 80-х годах, поэтому существующая установка сероочистки устарела и требует модернизации [1, с. 88]. В первую очередь активно ведется разработка, испытания новых катализаторов гидрирования и поглотителей сероводорода, обладающих большей эффективностью и улучшенными физико-механическими свойствами. Новые катализаторы и поглотители обладают большей активностью и сероёмкостью [1,3]. С другой стороны, ужесточение экологических требований приводит к тому, что природный газ проходит предварительную очистку от соединений серы на нефтеперерабатывающих заводах и поступает на установку с содержанием серы, которое значительно меньше, чем было предусмотрено при проектировании.

Проектные объемы загружаемых катализатора и поглотителя, которые определялись, исходя из высокого содержания серы в исходном природном

газе, составляют значительную величину и не используются в полном объеме. Катализатор и поглотитель, применяемые на установках сероочистки природного газа не теряют активности в течение 15 лет и более, их замена обусловлена истиранием частиц катализатора и потерей механической прочности [1, с. 87]. Из-за длительных сроков пробега поглотителя, превышающих 15 лет, сероемкость его нижних слоев может значительно снизиться.

Существующая на сегодняшний день технологическая схема сероочистки не является оптимальной, так как предусматривает большое количество используемого оборудования, и большие объемы загружаемых катализатора и поглотителя. Для модернизации процесса сероочистки, чтобы сократить количество используемого оборудования и объемы загруженных катализатора и поглотителя, предложено реактор гидрирования серосодержащих соединений и два адсорбера заменить на один аппарат с послойной загрузкой катализатора и поглотителя. При этом следует выбрать аппарат с большим диаметром, в котором линейная скорость газа и, тем самым, гидравлическое сопротивление будут минимальными.

В настоящее время для гидрирования органических соединений серы используют алюмокобальтмолибденовый катализатор АКМ, который предложено заменить на катализатор НИАП-01-01К. Активными компонентами НИАП-01-01К являются комплексные соединения кобальта и молибдена, нанесенные на высокоразвитую поверхность активного оксида алюминия. Сравнение технических характеристик катализаторов гидрирования АКМ и НИАП-01-01К приведено в таблице 1 [3], при анализе данных которой можно сделать вывод, что катализатор НИАП-01-01К имеет более высокую удельную поверхность, насыпную плотность и механическую прочность, чем катализатор АКМ [3, с. 489-490].

Таблица 1 – Сравнение технических характеристик катализаторов гидрирования АКМ и НИАП-01-01К [3]

Характеристика	Катализатор АКМ	Катализатор НИАП-01-01К
Форма	гранулы	экструдаты
Размеры (диаметр), мм	4,0-5,5	3,5±1,5
Массовая доля оксида кобальта (CoO), %	4,0	3,5
Массовая доля оксида молибдена (MoO ₃), %	12,0	11,0
Удельная поверхность, м ² /г, не менее	100	150
Насыпная плотность, кг/дм ³	0,64-0,74	0,8±0,15
Механическая прочность, кг/мм, не менее	1,1	1,2

Для поглощения сероводорода применяют поглотитель ГИАП-10, который представляет собой таблетки серо-белого цвета с развитой пористой структурой. На существующей установке предлагается заменить поглотитель ГИАП-10 на смесь поглотителей НИАП-02-02 и НИАП-02-05, расположенных послойно [2, с. 36]. Сравнение технических характеристик данных поглотителей сероводорода представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнение технических характеристик поглотителей ГИАП-10, НИАП-02-02 и НИАП-02-05 [2,3]

Характеристика	ГИАП-10	НИАП-02-02	НИАП-02-05
Форма	таблетки	таблетки	экструдаты
Размеры (диаметр), мм	5,0±1,0	6,0 ± 1,0	4,5±1,0
Массовая доля оксида цинка (ZnO), %, не менее	94,0	94,0	90,0
Насыпная плотность, кг/дм ³	1,1-1,4	1,6-1,9	1,1-1,3
Сероемкость, %	25,0	30,0-32,0	30,0-32,0
Удельная поверхность, м ² /г	15,0-40,0	50,0-60,0	50,0-60,0
Механическая прочность: - разрушающее усилие при раздавливании по образующей, МПа, не менее - индекс прочности на раскалывание, кг/мм диаметра	-	2,5	-

гранулы, не менее	0,7	-	0,8
-------------------	-----	---	-----

Как видно в таблице 2, поглотители НИАП-02-02 и НИАП-02-05 имеют более высокую удельную поверхность, которая находится в пределах от 50 до 60 м²/г, и большую сероемкость и механическую прочность, чем поглотитель ГИАП-10. Поглотители НИАП-02-02 и НИАП-02-05 эксплуатируют в области рабочих температур 350-390°С, для производства данных поглотителей применяют более дорогое цинксодержащее сырье, которое практически не содержит вредных примесей, таких как свинец. Получаемые частицы оксида цинка имеют меньший размер, что позволяет увеличить сероемкость поглотителя, а также динамические характеристики процесса образования ZnS [2, с. 36].

Поглотитель НИАП-02-02, выпускаемый в виде таблеток, имеет низкую пористость (около 30%) и низкий коэффициент диффузии, но высокую насыпную плотность и соответственно высокую сероемкость единицы объема. Поглотитель НИАП-02-05 (экструдаты) обладает относительно высокой пористостью (около 50%) и высоким коэффициентом диффузии при умеренной насыпной плотности и сероемкости единицы объема [3, с. 492]. Комбинация данных поглотителей показала свою перспективность для увеличения степени сероочистки. Поскольку скорость движения фронта H₂S обратно пропорциональна сероемкости единицы объема поглотителя, а его ширина – коэффициенту диффузии H₂S, плотный поглотитель НИАП-02-02 следует разместить в лобовом слое, а пористый НИАП-02-05 после него, ниже по потоку газа [2, с. 37].

Проектирование реактора сероочистки проводили для производительности установки по газу F=46300 м³/ч. На существующей установке сероочистки объем катализатора гидрирования равен 34м³ [1, с. 93]. При этом, объемная скорость гидрирования в реакторе на действующей установке составляет [4, с. 56]:

$$V_1 = \frac{F}{V_{k1}} = \frac{46300}{34} = 1362 \text{ ч}^{-1} \quad (1)$$

где F – объемный расход газа, подаваемого на гидрирование, м³/ч;

V_{k1} – объем катализатора гидрирования, м³.

Объемная скорость гидрирования может быть увеличена за счет снижения концентрации соединений серы в природном газе. Поскольку реакция гидрирования серосодержащих соединений имеет первый порядок по суммарной сере, скорость реакции можно записать [4, с. 56]:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c \quad (2)$$

где c – суммарное содержание органической серы в газе, мг/м³;

t – время контакта, ч;

k – эффективный коэффициент скорости гидрирования, ч⁻¹.

Коэффициент k в уравнении скорости зависит от температуры, давления, природы катализатора и содержания водорода.

При интегрировании выражения (2) получим, что концентрация серосодержащих соединений в течение гидрирования изменяется по следующему закону [4, с. 56]:

$$c = c_{ex} \exp(-kt) \quad (3)$$

где c_{ex} – входное суммарное содержание органической серы, мг/м³;

Принимая, что слой катализатора гидрирования работает в режиме идеального вытеснения, получаем [4, с. 57]:

$$t_n = \frac{1}{V} \quad (4)$$

где t_n – полное время контакта, ч;

V – объемная скорость, ч⁻¹.

Тогда концентрация серосодержащих соединений на выходе составит [4, с. 58]:

$$c_{вых} = c_{ex} \cdot \exp\left(-\frac{k}{V}\right) \quad (5)$$

А объемная скорость гидрирования будет равна [4, с. 58]:

$$V = \frac{k}{\ln\left(\frac{c_{\text{ex}}}{c_{\text{вых}}}\right)} \quad (6)$$

Если рассмотреть различные входные содержания $c_{1\text{ex}}$ и $c_{2\text{ex}}$, то соответствующие им объемные скорости V_1 и V_2 необходимые для достижения одного и того же $c_{\text{вых}}$, связаны с ними следующим соотношением [4, с. 59]:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\ln\left(\frac{c_{\text{ex1}}}{c_{\text{вых}}}\right)}{\ln\left(\frac{c_{\text{ex2}}}{c_{\text{вых}}}\right)} \quad (7)$$

Допустимое содержание органической серы после процесса гидрирования не должно превышать $c_{\text{вых}} = 1$ мг/м³. Существующая установка сероочистки рассчитана на входное содержание серосодержащих соединений в исходном природном газе $c_{1\text{ex}} = 80$ мг/м³ [1, с. 93]. Поскольку природный газ поступает на установку со значительно меньшим содержанием серы, для расчета проектируемой установки принимаем, что входная концентрация $c_{2\text{ex}} = 10$ мг/м³ на случай проскока серы. В соответствии с расчетом по формуле (7) принимаем значение объемной скорости гидрирования при реальном содержании серы $V_2 \approx 2500$ ч⁻¹. При фактическом расходе газа $F=46300$ м³/ч объем катализатора гидрирования составит:

$$V_{k2} = \frac{F}{V_2} = \frac{46300}{2500} = 18,52 \text{ м}^3 \quad (8)$$

Принимаем объем катализатора для гидрирования серосодержащих соединений 19 м³.

Аналогично с процессом гидрирования отношение объемных скоростей V_1 и V_2 процесса поглощения сероводорода при различных содержаниях серы в исходном газе можно записать [4, с. 59]:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\ln\left(\frac{n_{\text{ex1}}}{n_{\text{вых}}}\right)}{\ln\left(\frac{n_{\text{ex2}}}{n_{\text{вых}}}\right)} \quad (9)$$

где n_{ex} – содержание H₂S на входе в слой поглотителя, мг/м³;

$n_{\text{вых}}$ - содержание H_2S на выходе из слоя поглотителя, $\text{мг}/\text{м}^3$;

V_1 и V_2 – объемные скорости, соответствующие входным концентрациям n_1 и n_2 , соответственно.

Содержание H_2S на выходе из слоя поглотителя выбираем равным предельно допустимому содержанию серы на выходе $n_{\text{вых}} = 0,5 \text{ мг}/\text{м}^3$. Содержание H_2S на входе в слой поглотителя по регламенту: $n_{\text{вх1}} = 80 \text{ мг}/\text{м}^3$ и фактически: $n_{\text{вх2}} = 10 \text{ мг}/\text{м}^3$ [1, с. 93]. На существующей установке объем поглотителя, загружаемого в два адсорбера равен $V_{\text{пл}} = 85 \text{ м}^3$. Тогда объемная скорость поглощения составит [4, с. 56]:

$$V_1 = \frac{F}{V_{\text{пл}}} = \frac{46300}{85} = 545 \text{ ч}^{-1}$$

Соотношение объемных скоростей в соответствии с формулой (2.9) будет равным:

$$\frac{V_2}{V_1} = 1,69$$

По полученным расчетам объемную скорость поглощения принимаем равной $V_2 \approx 1000 \text{ ч}^{-1}$. Необходимый объем поглотителя для установки после модернизации рассчитывали по формуле (8):

$$V_{n2} = \frac{F}{V_2} = \frac{46300}{1000} = 46,3 \text{ м}^3$$

Принимаем объем загрузки поглотителя 47 м^3 .

В соответствии с вышеприведенными расчетами, объем катализатора гидрирования НИАП-01-01К составил 19 м^3 , а объем цинкового поглотителя 47 м^3 . В качестве поглотителя предложено использовать НИАП-02-02 и НИАП-02-05, расположенных в два слоя, объем каждого поглотителя примем равным по $23,5 \text{ м}^3$. Предлагается следующая схема загрузки реактора сероочистки:

Слой керамических шаров – $1,5 \text{ м}^3$

Катализатор НИАП-01-01К - 19 м^3

Слой керамических шаров – $1,5 \text{ м}^3$

Поглотитель НИАП-02-02 - 23,5 м³

Поглотитель НИАП-02-05 - 23,5 м³

Слой керамических шаров – 1,5 м³

Общий объем загружаемых в реактор катализатора, поглотителей и керамических шаров составит 70,5 м³. Степень загрузки аппарата катализатором примем равной 60%. Тогда объем аппарата составит [4, с. 60]:

$$V_p = \frac{V_k}{0,6} = \frac{70,5}{0,6} = 117,5 \text{ м}^3 \approx 118 \text{ м}^3 \quad (10)$$

где V_k – объем катализатора, м³;

V_p – объем реактора, м³.

Чтобы новый реактор не имел более высокое гидравлическое сопротивление, высоту загрузки катализатора в новом реакторе сероочистки выберем равной высоте в адсорбере $H_k = 6,5 \text{ м}$. Тогда диаметр аппарата (D) можно рассчитать по формуле [4, с. 60]:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot V_k}{\pi \cdot H_k}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 70,5}{3,14 \cdot 6,5}} = 3,718 \text{ м} \quad (11)$$

Высоту аппарата (H_p) определяли следующим образом [4, с. 60]:

$$H_p = \frac{4 \cdot V_p}{\pi \cdot D^2} = \frac{4 \cdot 118}{3,14 \cdot 3,718^2} = 10,873 \text{ м} \quad (12)$$

Схема загрузки аппарата сероочистки представлена на рисунке 1.

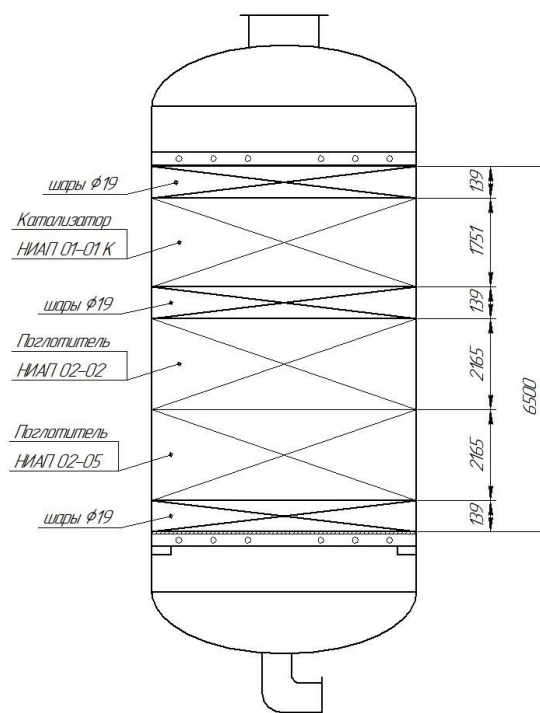


Рисунок 1 – Схема загрузки реактора сероочистки

Эксплуатационные показатели нового реактора сероочистки:

Давление на входе в аппарат – $37,5 \text{ кгс/см}^2$;

на выходе – $37,0 \text{ кгс/см}^2$;

Перепад давления – $0,5 \text{ кгс/см}^2$;

Температура на входе – 363°C ;

на выходе – 360°C .

Таким образом, для модернизации устаревшей технологической установки сероочистки природного газа в технологии получения аммиака предложено заменить реактор гидрирования и два абсорбера сероводорода на один аппарат с послойной загрузкой катализатора и поглотителя. При этом, используемый катализатор гидрирования АКМ предложено заменить на НИАП 01-01К, а поглотитель ГИАП-10 на два поглотителя НИАП 02-02 и НИАП 02-05, что позволит увеличить степень сероочистки. Расчеты необходимых объемов катализатора и поглотителя показали, что для гидрирования серосодержащих соединений необходимо 19 м^3 катализатора АКМ, а для поглощения сероводорода 47 м^3 цинкового поглотителя. Для установки был выбран реактор объемом 118 м^3 и диаметром $3,718 \text{ м}$.

Список литературы

1. Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Л., Дульнев А.В., Обысов А.В. Очистка природного газа от сернистых соединений // Нефтегаз. – 2018. – №10. – С.88 - 94
2. Гартман В.Л., Афанасьев С.В. Моделирование двухслойного реактора сероочистки // Химическая техника. – 2018. – №10. – С. 36-37
3. Голосман Е.З, Дульнев А.В., Ефремов В.Н., Круглова М.А. Инновационные катализаторы для химической, нефтехимической, металлургической и других отраслей промышленности // Катализ в промышленности. – 2017. – Т. 17, №6. – С. 487 – 493
4. Дыбина, П.В., Вишняк Ю.Л., Соловьева А.С. Расчеты по технологии неорганических веществ. – М. Химия, 1987. – 172 с.