

УДК 66-9

Основные тенденции в развитии технологии производства аммиака

М.Х. СОСНА, д.т.н., проф. кафедры газохимии

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 65, корп. 1).

E-mail: dr.michael.sosna@gmail.com

О.Н. КАСЫМ, магистр кафедры газохимии

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 65, корп. 1).

E-mail: kasym.olga24@gmail.com

В данной статье рассмотрены основные тенденции в развитии производства аммиака компанией Kellogg Brown & Root. Промышленное производство аммиака началось в XX столетии, и в процессе энерготехнологического прогресса были разработаны и внедрены агрегаты 4-го поколения, которые позволяют снизить энергоёмкость установки производства аммиака, тем самым сократить потребление энергии и увеличить производительность установки.

Ключевые слова: аммиак, производство аммиака, синтез аммиака, синтез-газ, Kellogg, Kellogg Brown & Root, конверсия природного газа.

В ряду технологий, обеспечивших существование человечества, одной из важнейших является реакция фиксации атмосферного азота в синтетический продукт – аммиак, а также совершенствование технологии, катализаторов, и аппаратуры для промышленного его производства. Ф. Габер и К. Бош занимались разработкой технологий, катализаторов и аппаратов для промышленного производства аммиака. За это в 1913 году Габер и в 1931 году Бош получили Нобелевскую премию. С помощью этих изобретений технически была решена задача обеспечения человечества продуктами питания.

В середине XX столетия актуальным стал вопрос обеспечения финансовой доступности такого процесса. Существенным шагом в решении этой задачи стала разработка и строительство фирмой Kellogg (США) крупнотоннажного энерготехнологического агрегата производства аммиака производительностью 1360 млн т в сутки.

В 1965 году эта разработка была награждена премией Американской промышленной ассоциации [1].

Благодаря разработке и промышленному освоению крупнотоннажных энерготехнологических агрегатов удалось сократить удельный расход энергии на производство тонны аммиака на ~30% в сравнении с лучшими производствами аммиака, действовавшими в тот период.

Технологическая схема агрегата фирмы Kellogg (рис. 1) включала:

– тонкую очистку исходного технологического природного газа от сернистых соединений. Остаточное содержание сернистых соединений не превышало 0,5 ppm;

– двухступенчатую паровоздушную конверсию природного газа в трубчатой печи и шахтном доконверторе. Содержание остаточного метана в сухом конвертированном газе после трубчатой печи ~ 9%.

– конверсию остаточного метана в шахтном конверторе при взаимодействии горячего конвертированного газа после трубчатой печи с нагретым до 530 °С технологическим воздухом. Технологический воздух в шахтный конвертор

подается в соотношении к исходному технологическому природному газу, обеспечивающем соотношение $(\text{H}_2 + \text{CO})/\text{N}_2 = 3,07\text{--}3,1$.

Содержание остаточного CH_4 в сухом конвертированном газе после шахтного конвертора ~ 0,5%.

Конвертированный газ после шахтного конвертора охлаждается до температуры 360 °С и поступает в радиальный двухступенчатый конвертор среднетемпературной конверсии CO , где на железном катализаторе происходит снижение содержания остаточного CO до 4%.

После второй ступени среднетемпературной конверсии CO , проводившейся с промежуточным охлаждением, конвертированный газ

направляется на стадию низкотемпературной конверсии CO с использованием медьсодержащего катализатора. Содержание оксида углерода в сухом конвертированном газе ~0,3–0,5%. (Следует отметить революционный вклад в развитие технологии производства аммиака создания низкотемпературного катализатора конверсии CO . Это позволило значительно упростить технологическую схему, обеспечив повышение ее эффективности.)

После стадии низкотемпературной конверсии CO конвертированный газ охлаждается с рекуперацией тепла и направляется на очистку от диоксида углерода. В первых крупнотоннажных агрегатах очистка конвертированного газа от CO_2 осуществлялась с использованием поташа при температуре выше 180 °С. Содержание CO_2 в очищенном конвертированном газе не выше 0,1% об.

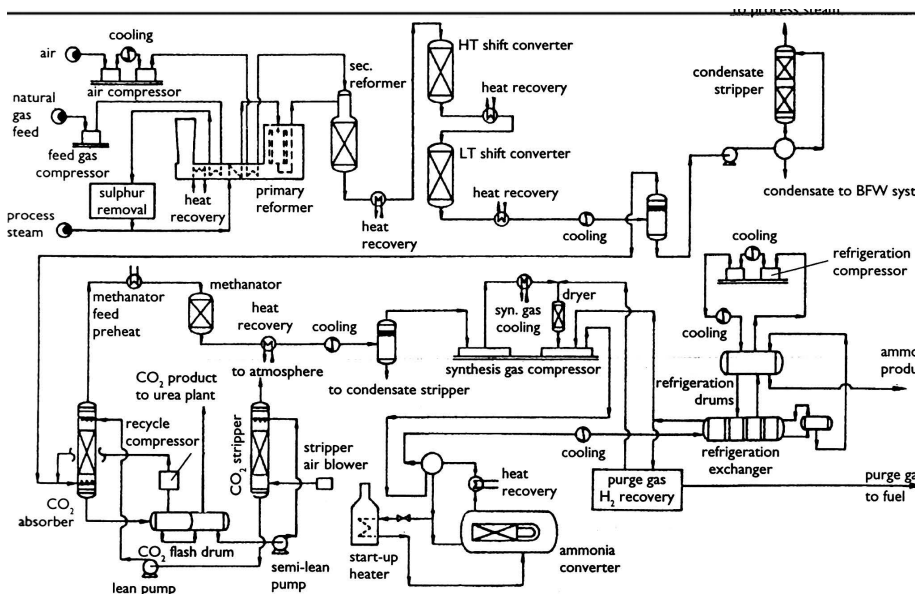
Очищенный конвертированный газ направляется на стадию метанирования, где оставшиеся в газе оксиды углерода на никелевом катализаторе при температуре ~400 °С гидрируются до метана. Остаточное содержание оксидов углерода в синтез-газе 20–30 ppm., а соотношение $\text{H}_2/\text{N}_2 \sim 3$.

С давлением ~2,5 МПа синтез-газ после конденсации влаги, образовавшейся в процессе метанирования, направляется в компрессор синтез-газа, где и компримируется до давления 33 МПа. Часть синтез-газа до сжатия отбирается из общего потока и направляется на всас компрессора технологического природного газа для гидрирования органических сернистых соединений на стадии тонкой очистки от серы.

Сжатый синтез-газ направляется в цикл синтеза аммиака, осуществляемый по циркуляционной схеме. Непосредственно синтез производится в аксиальной полочной колонне с промежуточным охлаждением циркуляционного газа между катализаторными полками за счет холодных байпасов. Кратность циркуляции ~ 6. Перепад давления по циклу синтеза ~ 3,0 МПа. Продукционный аммиак из отделения синтеза выводится в жидком виде при температуре –

Рис. 1

Технологический процесс производства аммиака по технологии Kellogg, 1360 млн т в сутки



32 °С. В системе охлаждения и конденсации используется как окружающий воздух (первичная конденсация), так и искусственный холод, получаемый за счет дросселирования предварительно сжатого газообразного аммиака (вторичная конденсация). Соотношение первичной и вторичной конденсаций 2:1. Продувочный газ из цикла синтеза аммиака проходит установку выделения оставшегося в газе после вторичной конденсации аммиака и направляется на сжигание в радиационной камере трубчатой печи. Там же сжигаются после очистки от аммиака и танковые газы.

Одной из основных особенностей крупнотоннажного агрегата производства аммиака был впервые использованный принцип последовательного нагрева пара за счет тепла экзотермических реакций на технологических стадиях как получения синтез-газа, так и собственно синтеза аммиака. При производстве энергетического пара для привода компрессора синтез-газа использовалось и тепло дымовых газов, получаемых в радиационной камере трубчатой печи при осуществлении эндотермической реакции паровой конверсии технологического природного газа. Более того, с целью поддержания постоянной производительности паровой системы в схему включен специальный вспомогательный паровой котел для производства пара давлением 10 МПа.

Описанный выше энерготехнологический агрегат с энергоемкостью производства аммиака 42 ГДж/т жидкого аммиака стал базовым для развития мирового производства при использовании в качестве сырья природного газа.

Параллельно строительству новых осуществлялась модернизация действующих агрегатов с целью снижения энергоемкости производства аммиака и увеличения их производительности. В течение примерно 25 лет были реализованы следующие мероприятия, позволившие снизить энергоемкость до 38 ГДж/т:

- применение в реакционных трубах и шахтном конвертере катализаторов сложной формы с пониженным гидравлическим сопротивлением;

- разделение продувочных газов синтеза аммиака с возвратом выделенного водорода в цикл синтеза аммиака;

- замена реакционных труб печи конверсии на более тонкостенные трубы из сплава с ниобием;
- переход с аксиальных колонн синтеза аммиака на радиальные, что позволило при уменьшении размера загружаемого катализатора снизить гидравлические потери давления в цикле ионного синтеза и давление синтеза при увеличении производительности агрегата;

- применение на стадии очистки конвертированного газа нового хемосорбента (активированного метилдиэтанолamina), что позволило существенно сократить затраты тепла на регенерацию раствора.

Приведенные выше усовершенствования носят технологический характер, тем не менее они существенно влияют на расход энергии на привод технологических машин, а следовательно, на производительность агрегата по пару высокого давления.

Суть энерготехнологического интегрирования заключается в рациональном сочетании повышения эффективности технологического процесса с утилизацией тепла технологических экзотермических реакций и получения энергоносителя для привода технологических машин.

Коэффициент полезного действия энерготехнологического агрегата может быть записан в следующей форме:

$$A + B = 1$$

$$A \cdot \eta_{\text{тех}}^E + B \cdot \eta_{\text{энерг}}^E = \eta_{\text{агрегата}}^E$$

где A – доля природного газа идущего на технологию, B – доля природного газа идущего на выработку энергии, $\eta_{\text{тех}}^E$ – КПД технологической части, $\eta_{\text{энерг}}^E$ – КПД энергетической части агрегата, $\eta_{\text{агрегата}}^E$ – общий КПД установки.

В приведенной формуле учитываются не только значения эксергетического КПД технологической схемы, но и эксергетический КПД преобразования потенциала вырабатываемого в схеме энергоносителя в механическую энергию (работу привода технологических машин). При этом важен расход природного газа как на технологию, так и на энергетику.

В агрегатах фирмы Kellogg в качестве цикла выработки механической энергии применяется паросиловой цикл, а количество вырабатываемого энергетического пара определяется как потребностью пара для привода компрессора синтез-газа, так и необходимостью максимальной утилизации тепла дымовых газов после трубчатой печи, в реакционных трубах которой проводится единственная в технологическом процессе эндотермическая реакция конверсии метана.

Одним из направлений дальнейшего совершенствования энерготехнологии производства аммиака может быть рассмотрен переход на синтез-газ с меньшим содержанием инертных компонентов и применение в энергетической схеме агрегата парогазового силового цикла вместо паросилового.

К таким решениям следует отнести энерготехнологическую схему производства аммиака, разработанную и реализованную компанией Brown & Root (рис. 2).

Технологическая схема предполагает осуществление двухступенчатой паровоздушной конверсии природного газа с трубчатой печью шахтной конверсии на второй ступени. При этом в шахтный конвертор подается большее количество технологического воздуха, что позволяет уменьшить степень конверсии метана в трубчатой печи, сократив как тепловую нагрузку на реакционные трубы, так и расход топливного газа. Следствием увеличения расхода технологического воздуха на конверсию является уменьшение соотношения $(H_2 + CO)/N_2$ в конвертированном газе после шахтного конвертора с 3,1 до 2,1. Далее конвертированный газ проходит стадии конверсии окиси углерода до диоксида углерода, очистку конвертированного газа от диоксида углерода и стадию метанирования с переводом окислов углерода в метан. Далее конвертированный газ направляется на стадию низкотемпературного разделения с выводом избыточного азота и повышением соотношения $(H_2 + CO)/N_2$ до 3. При этом из конвертированного газа ступенчато удаляются метан и избыточное по сравнению со стехиометрическим соотношением для синтеза аммиака количество азота. Одновременно с азотом частично, но не полностью удаляется и аргон.

Существенное увеличение потребности в технологическом азоте (воздухе) привело к использованию в качестве привода компрессора технологического воздуха сбросного газотурбокомпрессорного агрегата. Дымовые газы после приводной газовой турбины при температуре $\sim 500^\circ C$ и с содержанием кислорода $\sim 10\text{--}15\%$ используются при сжигании топливного природного газа в трубчатой печи. Использование газовой турбины в составе энерготехнологического агрегата позволило повысить КПД энергетической части, но не оказало существенного влияния на

повышение эффективности всего производства аммиака. Это в первую очередь связано с сохранением давления синтеза аммиака и наличием парового привода у компрессора синтез-газа с использованием высокого давления на стадии синтеза аммиака.

Вторым важным фактором остается сохранение в составе агрегата трубчатой печи с наличием большого объема дымовых газов после радиационной части и печи и необходимостью утилизации тепла этих дымовых газов с выработкой энергетического пара давлением ~ 10 МПа. При этом следует отметить, что подача в шахтный конвертор избыточного в сравнении с традиционной схемой технологического воздуха позволила уменьшить тепловую нагрузку на трубчатую печь и сократить расход топливного газа. Этому способствовала подача горячих сбросных дымовых газов после приводной газовой турбины компрессора технологического воздуха в радиационную камеру трубчатой печи.

Применение агрегатов с конденсацией избыточного азота носило ограниченный характер (до 10 агрегатов в мировой практике) в сравнении с ~ 70 агрегатами по схеме Kellogg.

В конце 80 годов XX века была построена и пущена первая промышленная установка двухступенчатой парокислородной конверсии с трубчатым конвертором, в котором дымовые газы были заменены на поток горячего конвертированного газа после шахтного конвертора. Из технологической схемы был практически исключен источник тепла (трубчатая печь), требующий утилизации за счет производства энергетического водяного пара высокого давления. При этом потребовалось в ограниченных количествах использовать технический кислород.

В течение нескольких лет появилось несколько вариантов конструкции трубчатых конверторов с газовым обогревом, использующих в качестве греющего теплоносителя конвертированный газ после шахтного конвертора.

Промышленная реализация стадии двухступенчатой конверсии с газовыми реакторами позволила вернуться к идее их комбинирования с процессом конверсии с избыточным азотом, что дало возможность отказаться от применения кислорода.

Переход к схеме получения чистого синтез-газа без инертного метана снизил требования к величине остаточного метана после стадии конверсии, ибо весь инертный метан удаляется из конвертированного газа в схеме с конденсацией избыточного азота. Более того, конденсирующийся инертный метан служит наряду с избыточным азотом дополнительным источником холода.

Используемый синтез-газ, содержащий в качестве инертных только аргон, не позволил значительно снизить давление синтеза аммиака, сохранив потребность в выработке в составе энерготехнологического агрегата аммиака пар высокого давления. Тем самым была сохранена двухступенчатая система выделения продукционного аммиака как за счет охлаждения атмосферным воздухом,

Рис. 2

Схема технологического процесса производства аммиака по технологии Brown & Root

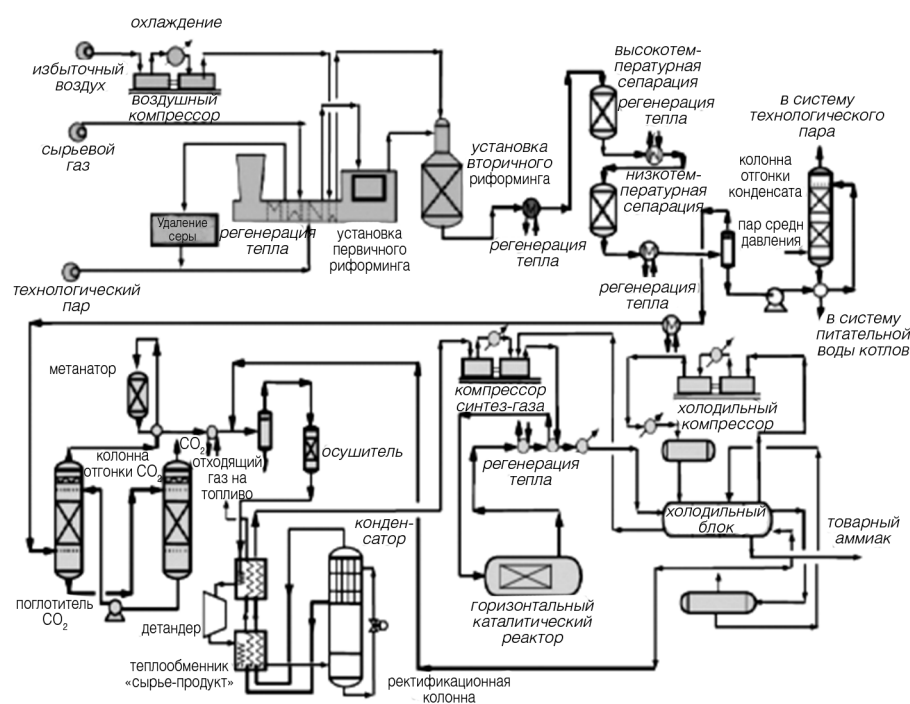
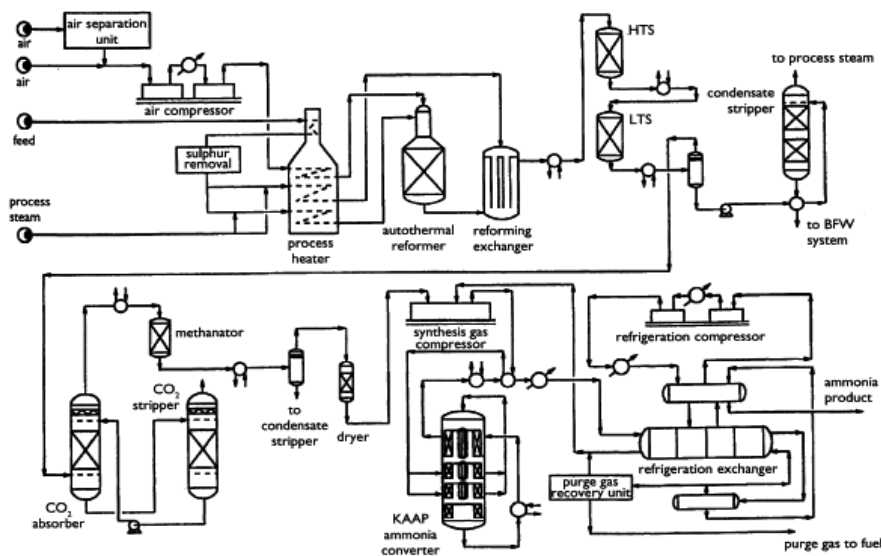


Рис. 3

Схема технологического процесса производства аммиака по технологии Kellog Brown & Root



избыточного азота по энерготехнологической схеме аммиачного производства существенно снизило требование к чистоте конвертированного газа перед стадией конденсации избыточного азота. При этом весь метан из конвертированного газа может быть выведен из холодильного цикла в виде 100% продукта и возвращен в технологический процесс.

На базе технологии с использованием конверторов с газовым охлаждением и двухступенчатой паровоздушной конверсии с последующей конденсацией избыточного азота фирмой Kellog Brown & Root (KBR, Inc. (бывш. Kellogg Brown & Root) – американская инженерно-строительная и сервисная компания) была разработана и реализована серия крупнотоннажных агрегатов производства аммиака с синтезом под высоким давлением (рис. 3).

Значительным шагом в упрощении аппаратно-технологического оформления оборудования агрегата аммиака следует считать разработку и промышленную реализацию катализатора и аппаратуры синтеза аммиака под низким давлением (~9 МПа.).

Это техническое решение позволило отказаться от выработки в агрегате пара высокого давления за счет уменьшения мощности и скорости вращения компрессора синтез-газа. Однако при этом существенно возросли затраты холода на стадии конденсации аммиака. Выделение аммиака стало возможным только за счет искусственного холода.

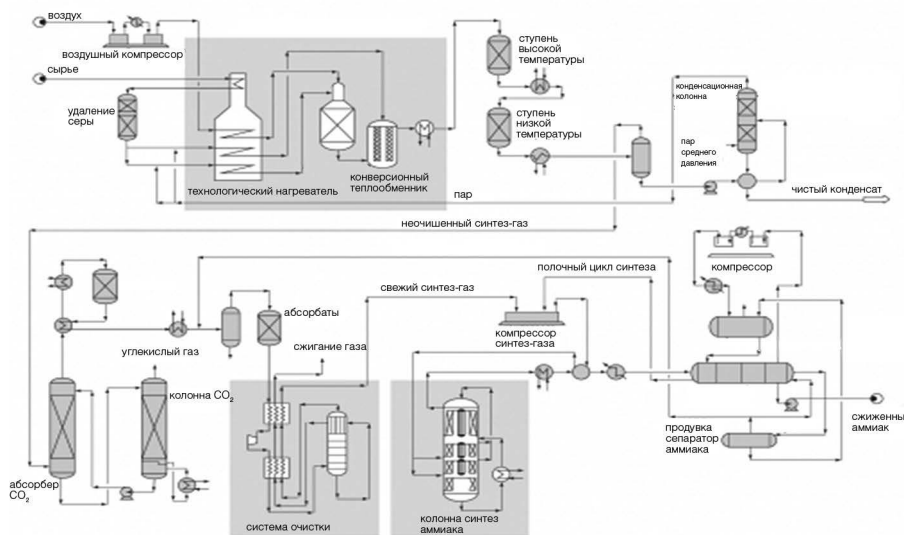
На данный момент компания Kellog Brown & Root предлагает для производства аммиака технологию KAAPlus (рис. 4), которая сочетает в себе технологии KRES, Purifier и KAAP.

В агрегатах производства аммиака 4-го поколения Broun & Root основная идея – использование во вторичном риформинге расхода воздуха на 50% выше стехиометрического с выделением избыточного азота криогенного разделения перед компрессором синтез-газа [2].

Преимущество использования последней технологии заключается в том, что в этом случае весь аргон и метан удаляются из системы и направляются в технологический подогреватель, где используются в качестве топлива. Таким образом, исключается необходимость создания специальной установки для извлечения водорода, поскольку он возвращается в систему как рециркулят.

Рис. 4

Схема технологического процесса производства аммиака по технологии KAAPlus



так и за счет холода, получаемого в агрегате, либо дополнительных затрат энергии (аммиачный компрессионный способ или аммиачный холодильный цикл).

Использование газотрубчатых реакторов с избыточным технологическим воздухом с последующей конденсацией

правляются в технологический подогреватель, где используются в качестве топлива. Таким образом, исключается необходимость создания специальной установки для извлечения водорода, поскольку он возвращается в систему как рециркулят.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельников Е.Я. Справочник азотчика: Кн. 1. Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1986. 512 с.
2. Новые химические технологии. Аналитический портал химической промышленности. Технологии производства аммиака Kellog Brown. URL: http://newchemistry.ru/printletter.php?n_id=6259 (дата обращения 19.09.2017).

THE MAIN TRENDS IN THE TECHNOLOGY DEVELOPMENT OF AMMONIA PRODUCTION

SOSNA M. KH., Dr. Sci. (Tech.), Prof. of the Department of Gaschemistry
 KASYM O.N., Graduate Student of the Department of Gaschemistry
 Russian State University by I.M. Gubkin (65, Corp. 1, Leninskiy Ave., 119991, Moscow, Russia).
 E-mail: dr.michael.sosna@gmail.com, E-mail: kasym.olga24@gmail.com

ABSTRACT

This article describes the main trends in the development of ammonia production by Kellog Brown & Root company. Industrial production of ammonia began in XX century and during energy technological progress the plant items of the 4th generation were developed and implemented, which allow to reduce the energy consumption of a unit producing ammonia, thereby to reduce energy consumption and increase the unit performance.

Keywords: ammonia, manufacture of ammonia, synthesis of ammonia, synthesis gas, Kellog, Kellog Brown & Root, natural gas conversion.

REFERENCES

1. Mel'nikov Ye.YA. Fiziko-khimicheskiye svoystva gazov i zhidkostey. Proizvodstvo tekhnologicheskikh gazov. Ochistka tekhnologicheskikh gazov. Sintez ammiaka [Physical and chemical properties of gases and liquids. Production of process gases. Cleaning of process gases. Synthesis of ammonia]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 512 p.
2. Novyye khimicheskiye tekhnologii. Analiticheskiy portal khimicheskoy promyshlennosti. Tekhnologii proizvodstva ammiaka Kellog Brown (New chemical technologies. Analytical portal of the chemical industry. Kellog Brown technology of ammonia production) Available at: http://newchemistry.ru/printletter.php?n_id=6259 (accessed 19 September 2017).

