

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Оптимизация технологического процесса синтеза аммиака на
ПАО «Куйбышевазот»»»

Студент

А. В. Безладнов

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

доцент, к.х.н., П. А. Глухов

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

«__» _____ 2019 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

В данной дипломной работе рассмотрена оптимизация технологического процесса синтеза аммиака на ПАО «КуйбышевАзот», с решением проблемы связанной с блоком низкотемпературной конверсии СО. Ключевым вопросом дипломной работы является выяснение возможности переоборудования аппарата сероочистки в аппарат низкотемпературной конверсии СО, в связи с увеличением мощности производства.

Выпускная работа состоит из 85 страниц, содержит 10 схем химических реакций, 11 рисунков и 6 таблиц, а так же, содержит 52 литературных источника, некоторые из которых являются зарубежными.

Перечень ключевых слов: аммиак, синтез аммиака, низкотемпературная конверсия, Фриц Хабер, катализаторы синтеза аммиака, аппарат сероочистки, азотирование металла, энерготехнологическая модернизация производства.

Abstract

The title of the bachelor's thesis is Optimization of the technological process of ammonia synthesis at "KuibyshevAzot" PJSC.

In this thesis, we consider the optimization of the ammonia synthesis process at "KuibyshevAzot" PJSC and the solution of the problem associated with the CO low-temperature conversion block, and specifically with the introduction of an additional apparatus for CO low-temperature conversion, which may be a desulfurization unit, as one of these three devices is shut down and conserved at the moment. The key issue of the thesis is to ascertain the possibility of converting the desulfurization unit into a CO low-temperature conversion apparatus because of an increase in production capacity.

The bachelor's thesis consists of an introduction, a theoretical part, a technological part, a calculation part, a conclusion, and the list of 52 references, some of which are foreign sources. The work consists of 85 pages, contains 10 schemes of chemical reactions, 11 figures, and 6 tables.

The theoretical part of the work contains some information about ammonia production and considers the physicochemical principles of the process, the conditions of the process, the synthesis catalysts and the kinetics of the process.

In the technological part, we focus on all the important stages in the production of ammonia at the enterprise "KuibyshevAzot" PJSC (shop №11).

The calculation part contains the calculation of the block under study and also considers the possibility of solving the set task.

At the end of the thesis, we draw conclusions on the work done.

3.7 Синтез аммиака.....	59
4. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	62
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	78
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	79

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей работе применяют следующие сокращения и термины:

АХУ	аммиачная холодильная установка
ПНД	пар низкого давления
КУ	котел утилизатор
КПД	коэффициент полезного действия
KBR	Kellog Brown & Root
ПКР	плановый капитальный ремонт
ПАО	публичное аукционерное общество
НТК	низкотемпературная конверсия
АВС	азотоводородная смесь

ВВЕДЕНИЕ

Производство аммиака относится к числу важнейших отраслей химической промышленности, так как получение аммиака является наиболее выгодным промышленным способом фиксации атмосферного азота, который в свою очередь имеет огромную область применения в различных отраслях народного хозяйства.

Одной из таких отраслей является производство азотной кислоты, которую преимущественно получают путем окисления аммиака. Азотная кислота используется в военной промышленности, в качестве различных взрывчатых веществ, также её применяют в различных органических синтезах и ювелирном деле. Ещё азотную кислоту применяют для получения азотных удобрений, которые в последующем используются в сельском хозяйстве.

Также аммиак используется для производства капролактама, из которого в свою очередь получают полиамид, области применения которого достаточно велики: от медицины до автомобилестроения.

Однако основной областью применения аммиака является сельское хозяйство, где аммиак и его соединения используются в качестве минеральных удобрений, следовательно, от уровня развития аммиачной промышленности зависит объем продуктов питания для населения.

В связи с ростом населения земного шара потребность в продуктах питания непрерывно возрастает. Это влечет за собой необходимость увеличения выпуска азотных удобрений, что достигается за счет совершенствования существующих и разработки новых технологических процессов.

Развитие аммиачной промышленности связано не только с количественными, но и качественными изменениями путем перевода производства на новый, более высокий технический уровень. В настоящее время помимо строительства новых агрегатов большей мощности в

следствии своей новизны и улучшенной технологии, имеет смысл модернизация старых агрегатов, некоторые из которых работают уже на протяжении более тридцати лет.

При увеличении единичной мощности агрегата аммиака старого образца, необходимо произвести большое количество работ, а также учесть множество различных факторов, одними из которых являются рациональное использование имеющихся аппаратов и учёт состояния некоторых катализаторов на момент модернизации.

Если правильно использовать имеющиеся ресурсы, появляется возможность уменьшить стоимость реконструкции агрегата и увеличить продолжительность его работы до капитального ремонта.

Цель – рассмотреть способ получения аммиака на производстве ПАО «КуйбышевАзот», возможные модернизации и их практическое применение.

Задачи.

1. Рассмотреть основные термодинамические и кинетические показатели синтеза аммиака.
2. Произвести анализ исторической справки.
3. Сделать обзор современной научно-технической информации.
4. Рассмотреть «срез» современной патентной информации.
5. Выполнить необходимые расчеты в связи с модернизацией производства.
6. Сделать основные выводы по работе.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Введение в производство синтеза аммиака

Аммиак является одним из наиболее высоко востребованных химических соединений, производство которого является одним из важнейших в мире. Существует множество крупных предприятий по производству аммиака, которые вместе в 2016 году произвели 144 миллиона тонн азота (что эквивалентно 175 миллионам тонн аммиака) [1]. Китай занимает 31,9% мирового производства, далее следуют Россия с 8,7%, Индия с 7,5% и США с 7,1%. Около 80% или более произведенного аммиака используется для производства удобрения сельскохозяйственных культур, еще аммиак расходуется для производства различного рода пластиковых изделий, волокон, взрывчатых веществ, а также азотной кислоты (при помощи использования процесса Оствальда) и промежуточных продуктов для красителей и медицинских препаратов [2].

Перед началом Первой мировой войны аммиак получали для промышленных нужд исключительно в виде побочного продукта при коксовании каменного угля (каменный уголь содержит 1 – 2% азота, который, в результате сухой перегонки угля, выделяется в качестве аммиака и солей аммония); а так же восстановлением азотистой кислоты водородом (Схема 1); разложением солей аммония щелочными гидроксидами (Схема 2) или негашеной известью (Схема 3), наиболее часто используемой солью является хлорид аммония [3].

Схема 1

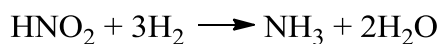


Схема 2

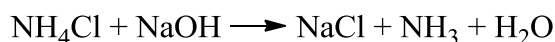
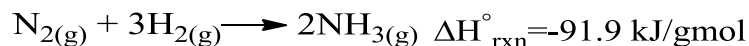


Схема 3



Прорыв произошел, когда Фриц Хабер, немецкий химик, смог синтезировать аммиак непосредственно из N_2 и H_2 с использованием переходных металлов при высоком давлении (Схема 4). В 1918 году Хабер получил нобелевскую премию за это открытие, а Карл Бош превратил это открытие в промышленный процесс. Поэтому процесс синтеза аммиака часто называют процессом Хабера-Боша [4].

Схема 4



Одни из первых промышленных установок для синтеза аммиака имели мощность 10-20 тонн/сутки, единичная мощность современных агрегатов синтеза аммиака составляет 1500-2000 тонн/сутки. Давление синтеза в современных агрегатах снижено с 25-35 МПа до 8-10 Мпа, увеличена степень конверсии азотоводородной смеси за один цикл с 15-17% до 20-25%. Все это стало возможным благодаря глубокому изучению основ процесса синтеза, созданию новых катализаторов, разработке новых конструкций аппаратов [5]. Без глубокого понимания физико-химических принципов процесса синтеза, решить эти проблемы было бы невозможно. Поэтому для определения оптимальных технологических параметров синтеза аммиака необходимо знать равновесие реакции синтеза, виды катализаторов и кинетику процесса.

1.2 Физико-химические основы процесса синтеза аммиака

1.2.1 Основные принципы и условия протекания реакции синтеза аммиака

Реакция синтеза аммиака (Схема 4) является обратимой и экзотермической. Она происходит с уменьшением числа газовых молей, поэтому для смещения равновесия вправо, реакцию необходимо осуществлять при низкой температуре и при высоком давлении, однако, для полного понимания влияния температуры и давления на степень превращения и состав газовой смеси, необходимо знать константу равновесия реакции (Формула 1) и с помощью неё определить равновесную

концентрацию аммиака в газовой смеси в зависимости от температуры и давления (Таблица 1) [5].

Формула 1

$$K_p = \frac{P_{N_2} P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}$$

Таблица 1. Зависимость равновесной концентрации аммиака в газовой смеси от температуры и давления

Температура, °С	Равновесная концентрация NH ₃ при давлении, МПа					
	0,1	1,0	10	30	60	100
200	8,6	50,66	81,54	89,94	95,37	98,26
300	2,18	14,73	52,04	70,96	84,21	92,55
400	0,415	3,85	25,12	47,0	65,2	79,82
500	0,124	1,21	10,61	26,44	42,15	57,47

По приведенным данным в таблице 1, можно заметить, что для достижения высокой степени превращения азотоводородной смеси в аммиак процесс синтеза необходимо вести при температуре 200°С и давлении ≈ 100 Мпа, однако, таких условиях полного превращения азота и водорода в аммиак не происходит, поэтому необходимо использовать катализатор. Промышленные катализаторы имеют температуру зажигания около 400°С, а рабочий интервал температур составляет 450–550°С. Из экономических соображений синтез аммиака осуществляют при давлениях 25–35 МПа. В этих условиях максимальная концентрация аммиака в прореагировавшей азотоводородной смеси не превышает 25%, а реальная концентрация будет существенно ниже, так как в промышленных условиях состояние равновесия не достигается. Отсюда можно сделать вывод, что процесс синтеза аммиака необходимо осуществлять по циркуляционной схеме (Рисунок 1), сущность которой состоит в том, что аммиак, образовавшийся в результате синтеза, выделяют из газовой смеси путем конденсации при охлаждении, а

непрореагировавшие азот и водород смешивают со свежей азотоводородной смесью и возвращают в цикл синтеза [6].

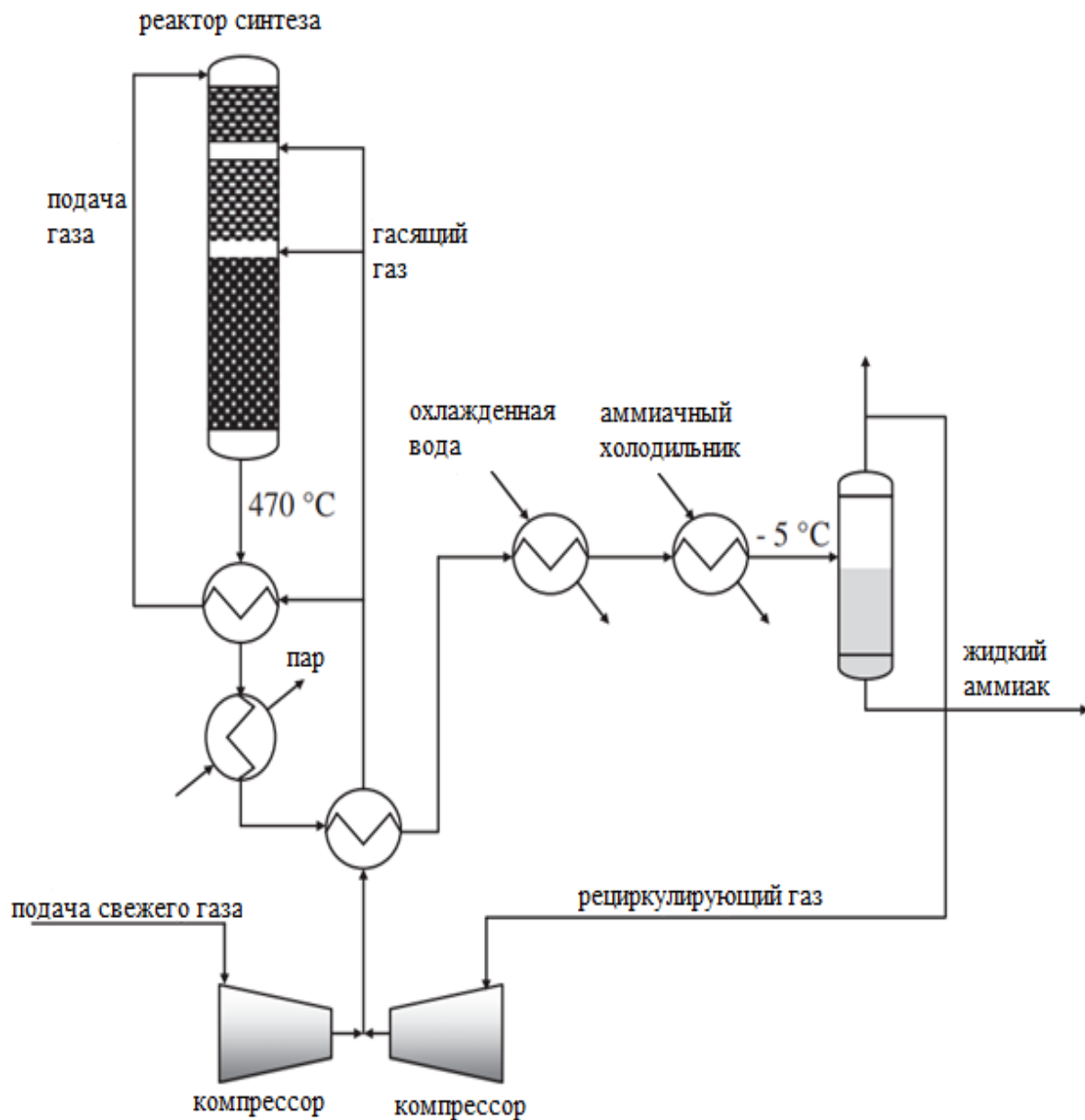


Рисунок 1. Циркуляционная схема синтеза аммиака.

В реальной азотоводородной смеси, получаемой при конверсии природного газа, наряду с азотом и водородом присутствуют инертные газы (метан и аргон). Их суммарная концентрация составляет 1,0 – 1,5%. Метан и аргон не являются каталитическими ядами и не участвуют в реакциях, поэтому по мере циркуляции азотоводородной смеси их концентрация в циркуляционном газе возрастает. Это приводит к снижению парциального давления азота и водорода и к уменьшению выхода аммиака. Влияние

инертных газов на равновесную концентрацию аммиака в газовой смеси представлено в таблице 2 [5].

Таблица 2. Влияние инертных газов на равновесную концентрацию аммиака при давлении, равном 30 Мпа/

Содержание инертных газов, %	Равновесная концентрация NH ₃ при температурах		
	400	500	600
0	47,0	26,44	13,77
5	42,5	24,00	12,50
10	38,5	21,60	11,30
20	31,4	17,70	9,20

Чтобы избежать снижения концентрации аммиака в азотоводородной смеси, необходимо выводить инертные газы из цикла синтеза. Вывод инертных газов осуществляется двумя методами – с продувочными газами и за счет растворения инертных газов в аммиаке. Под продувочными газами понимают часть циркуляционного газа, выводимого из цикла синтеза.

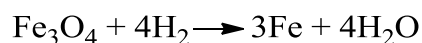
Для уменьшения потерь азотоводородной смеси с продувочными газами необходимо повышать концентрацию инертных газов в циркуляционном газе. Однако при этом уменьшается выход аммиака, поэтому в практических условиях концентрацию инертных газов в циркуляционном газе поддерживают на уровне 14 – 18%. При таких условиях концентрация аммиака на выходе из колонны синтеза зависит от давления и активности катализатора. В большинстве случаев она составляет 15 – 18%.

1.2.2 Катализаторы синтеза аммиака

Осуществить синтез аммиака в промышленности без катализаторов практически невозможно. Поэтому очень важно найти и подобрать более активный и доступный катализатор. В результате многолетних исследований, выполненных немецкими учеными, было установлено, что наилучшими катализаторами для синтеза аммиака обладают металлы VI– VIII групп, а

именно – железо, марганец, молибден, вольфрам, уран, осмий, платина, рутений и другие [8]. Из всех этих веществ наиболее дешевым и в то же время достаточно активным катализатором является пористое железо, полученное восстановлением магнетита водородом при температуре 300 – 400°C (Схема 5).

Схема 5



В результате восстановления образуется железо кристаллической структуры, присущей Fe_3O_4 , но не содержащей атомов кислорода. В таких кристаллах находятся энергетически неуравновешенные атомы железа, обладающие высокой каталитической активностью. Однако в процессе синтеза аммиака при температурах 400 – 500°C происходит рост кристаллов железа, в результате чего уменьшаются число неуравновешенных атомов железа и поверхность катализатора, что приводит к снижению его активности. В состав катализатора для сохранения его активности вводят структурообразующие промоторы, например Al_2O_3 . Оксид алюминия имеет такую же кристаллическую структуру, как и магнетит, и поскольку водородом не восстанавливается, он обволакивает кристаллы железа тонкой оксидной пленкой и препятствует их росту. Оптимальное количество Al_2O_3 в сплаве с Fe_3O_4 составляет 2 – 4%. Дальнейшее увеличение содержания Al_2O_3 в сплаве нецелесообразно, так как он не участвует в реакции синтеза, но обладает повышенной адсорбционной способностью к молекулам аммиака и задерживает их на поверхности катализатора. В состав катализатора для облегчения десорбции аммиака с его поверхности вводят модифицирующие промоторы – оксиды калия и кальция. При этом соотношение между структурообразующими и модифицирующими промоторами $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$ должно быть равно 1. Исходным сырьем для приготовления катализатора является металлическое катализаторное железо или концентрат, содержащий 99,4% Fe_3O_4 .

Температура зажигания железного катализатора составляет около 400°C, рабочий интервал температур 450–550°C. При температуре выше 550°C происходит спекание катализатора, и он теряет активность. Столь высокие температуры синтеза обуславливают необходимость ведения процесса при высоком давлении 30 – 35 МПа, что влечет за собой увеличение энергетических затрат на сжатие азотоводородной смеси и усложнение конструкции технологического оборудования [5].

1.2.3 Кинетика синтеза аммиака

Синтез аммиака состоит из нескольких стадий, включающих диффузию азота и водорода из объема газовой смеси к поверхности катализатора, активированную адсорбцию молекул азота на активных центрах катализатора с образованием нитридов железа Fe_xN , взаимодействие водорода с нитридами железа с образованием промежуточных комплексов Fe_xNH , Fe_xNH_2 , Fe_xNH_3 , десорбцию аммиака с поверхности катализатора и его диффузию в газовый объем. По общему признанию, лимитирующей стадией процесса является адсорбция молекул азота на поверхности катализатора [9]. Исходя из этого, М. И. Темкин и В. М. Пыжов предложили уравнение для описания кинетики синтеза (Формула 2).

Формула 2.

$$\frac{dP_{NH_3}}{d\tau} = K_1 P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha - K_2 \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha}$$

K_1 , K_2 – константы скорости прямой и обратной реакции; P_{N_2} , P_{H_2} , P_{NH_3} , – парциальные давления компонентов; α – коэффициент, характеризующий степень покрытия поверхности катализатора азотом, для железного катализатора величина α составляет 0,5.

Таким образом, в условиях, удаленных от состояния равновесия, кинетическое уравнение приобретает вид:

Формула 3.

$$\frac{dP_{\text{NH}_3}}{d\tau} = K_1 \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{1,5}}{P_{\text{NH}_3}}$$

Отсюда следует, что максимальная скорость реакции синтеза в начальный момент соответствует соотношению $\text{H}_2 : \text{N}_2$, равному 1,5, что подтверждает гипотезу о лимитирующей стадии процесса.

На рисунке 2 представлена зависимость содержания аммиака от температуры при разных объемных скоростях ($P = 30$ МПа).

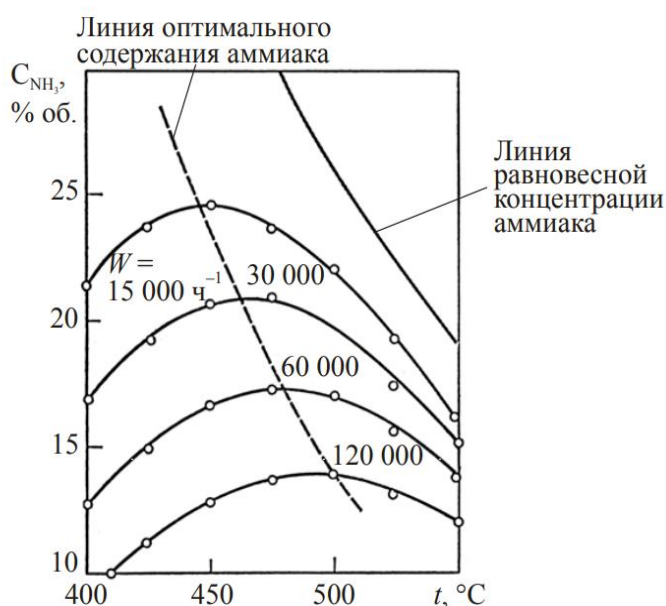


Рисунок 2. Зависимость содержания аммиака от температуры при разных объемных скоростях.

Проанализировав представленную зависимость, можно прийти к некоторым выводам:

- при постоянной объемной скорости с увеличением температуры концентрация аммиака вначале возрастает, достигает максимума, а затем снижается. Поэтому для каждой объемной скорости существует оптимальная температура, при которой концентрация аммиака в газовой смеси максимальна. С увеличением объемной скорости положение максимума смещается в область более высоких температур, следовательно, по высоте слоя катализатора оптимальная температура непостоянна. По мере

протекания реакции она должна снижаться, вследствие чего для поддержания оптимального температурного режима процесс синтеза необходимо начинать при максимально высокой температуре, а затем температуру снижать по линии оптимальных температур;

- снижение концентрации аммиака на выходе из колонны синтеза происходит непропорционально увеличению объемной скорости. С увеличением объемной скорости в два раза концентрация аммиака снижается всего лишь на 20–25%. Это объясняется тем, что с увеличением объемной скорости система удаляется от состояния равновесия, в результате чего скорость суммарного процесса возрастает, а следовательно, возрастает и производительность катализатора.

Таким образом, для увеличения производительности колонны синтеза, процесс необходимо вести при максимально высоких объемных скоростях. Однако с увеличением объемной скорости возрастает объем непрореагировавшей азотоводородной смеси, следовательно, растет циркуляционная нагрузка. Одновременно с этим увеличиваются затраты холода на конденсацию аммиака и снижается количество тепла, выделяющегося в колонне синтеза на единицу объема газовой смеси, поэтому в промышленных схемах синтеза аммиака существует оптимальная величина объемной скорости, которая зависит от давления. В системах среднего давления (25–35 МПа) оптимальная объемная скорость составляет 15000–30000 ч⁻¹, в системах высокого давления (45–50 МПа) – 50000–60000 ч⁻¹. При таких объемных скоростях концентрация аммиака на выходе из колонны синтеза составляет 15–20% [5].

1.2.4 Характеристика сырья и готовой продукции

В производстве аммиака используется природный газ, который представляет собой углеводородную смесь. Прежде чем природный газ начинают использовать в качестве сырья для синтеза, он должен быть обработан для удаления примесей, в том числе воды, в соответствии со

спецификациями товарного природного газа [10]. Побочные продукты этой обработки включают: этан, пропан, бутаны, пентаны и углеводороды с более высокой молекулярной массой, сероводород (который может быть превращен в чистую серу), диоксид углерода, водяной пар, а иногда и гелий, и азот. По итогу из природного газа получается почти чистый метан. Метан взрывоопасен при концентрации в воздухе от 4,4% до 17%, наиболее взрывоопасная концентрация 9,5%. При небольших концентрациях мало опасен, при повышенных концентрациях оказывает наркотическое влияние. Класс опасности – четвертый, предельно допустимая концентрация метана в воздухе рабочей зоны составляет 7000 мг/м³ [11].

Вторым сырьем является азот, который получают из воздуха. Воздух подается в конвектор метана второй ступени, его забор осуществляют вдали от производства, чтобы содержание в нем различных веществ было меньше, перед подачей его хорошо отчищают от механических примесей при помощи различных фильтров. В одном из вариантов азот получают разделением воздуха при помощи процессов глубокого охлаждения и сжатия, после чего подают на производство аммиака в чистом виде. В обычных условиях азот не представляет угрозы для здоровья, однако, в некоторых случаях способен вызывать азотное отравление, имеет второй класс опасности [12].

Готовой продукцией является аммиак, имеет четвертый класс опасности (малоопасный). В обычных условиях является бесцветным газом с резким характерным запахом. Газообразный аммиак легче воздуха, по этой причине он, обычно не оседает в низменных районах. Однако при наличии влаги аммиак может образовывать пары, которые тяжелее воздуха. Эти пары могут распространяться по земле или другим низким уровням. Когда аммиак попадает в организм в результате дыхания, глотания или контакта с кожей, он реагирует с водой в результате получается гидроксида аммония (NH₄OH). Это химическое вещество является очень разъедающим и повреждает клетки при контакте с телом. Аммиак хорошо горит в присутствии постоянного

источника огня, ёмкости могут взрываться при нагревании. Предельно допустимая концентрация аммиака в рабочей зоне составляет 20 мг/м³ [13].

1.3 Промышленная реализация синтеза аммиака.

Технологические решения

В промышленности, как уже упоминалось ранее, аммиак получают по процессу Хабера-Боша в котором, в качестве сырья выступают хорошо очищенные от вредных примесей водород и азот, поэтому основной задачей в промышленной реализации синтеза аммиака является получения азота и водорода, чтобы в дальнейшем получить азотоводородную смесь [6].

Большая часть азота содержится в воздухе, основными компонентами воздуха являются азот, кислород и углекислый газ. А также, в воздухе присутствуют инертные газы, которые не оказывают влияния на процесс синтеза аммиака. Исходя из таких условий, азот для азотоводородной смеси можно получить при помощи нескольких способов. По одному способу, для получения чистого азота необходимо выделить из воздуха кислород и углекислый газ. Эта задача может быть решена двумя методами – связыванием кислорода в виде нелетучих или легко поглощаемых соединений или сжижением воздуха и последующим разделением его компонентов методом ректификации. Первый метод основан на пропускании воздуха над раскаленными металлами, при этом кислород, реагируя с металлами, образует нелетучие оксиды. Таким методом можно получить чистый азот, однако эти методы неприемлемы для крупнотоннажного производства аммиака. Поэтому основным методом получения чистого азота является сжижение воздуха с последующим разделением жидкого воздуха методом ректификации. Этот метод позволяет получать из воздуха наряду с чистым азотом кислород, аргон и редкие инертные газы, поэтому он имеет широкое применение в химической, металлургической и других отраслях промышленности. После получения чистого азота, его смешивают с водородом, после чего азотоводородную смесь сжимают и нагревают до нужных параметров и направляют в колонну синтеза [5].

Во многих современных производствах аммиака, азот для азотоводородной смеси получают не посредственно во время синтеза водорода из природного или попутного газа. Очищенный от пыли воздух, доведенный до нужных параметров по температуре и давлению, подают в шахтный реактор второй ступени конверсии метана, где кислород, содержащийся в воздухе, вступает в реакцию с остатками метана и полностью выгорает, далее отчистив получившуюся смесь от примесей можно получить готовую для синтеза аммиака азотоводородную смесь.

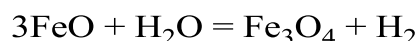
В отличие от азота водород является чрезвычайно активным химическим элементом, поэтому в свободном виде он в природе не встречается [3]. Содержание водорода в земной коре составляет 1%, причем основная его масса сосредоточена в воде и углеводородах, которые и являются основными источниками сырья для получения водорода.

Известно несколько способов получения водорода из воды и углеводородов. Рассмотрим некоторые из них.

1) Железопаровый способ.

Основан на взаимодействии водяного пара со свежавосстановленным порошкообразным железом при температурах: $\sim 800^{\circ}\text{C}$ (Схема 6).

Схема 6.

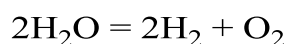


В данном методе кислород связывается в нелетучие соединения, а водород переходит в газовую фазу. После израсходования железа контактная масса должна заменяться на свежую или подвергаться регенерации. Этот способ является периодическим, очень энергоемким, поэтому для производства больших объёмов аммиака является не эффективным. В настоящее время на предприятиях по производству аммиака не применяется. [5]

2) Электролиз воды.

Этот метод основан на пропускании электрического тока через дистиллированную воду, содержащую небольшое количество гидроксидов натрия или калия в электролизерах. В результате чего вода разлагается с образованием на электродах водорода и кислорода (Схема 7).

Схема 7.

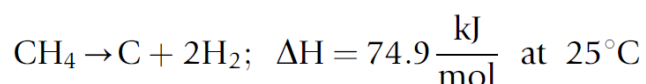


Расход электроэнергии на 1000 м³ водорода – 5000 – 6000 кВт · ч. Процесс является очень энергоемким и, в следствии чего, в современных установках не использовался. Однако с развитием различных источников электроэнергии, таких как ветряные, солнечные, геотермальные и другие, данный способ становится более востребованным [5].

3) Термический крекинг метана.

В этом методе метан используется как источник водорода, который необходим для производства аммиака (Схема 8). При помощи термического крекинга метана появляется возможность получить чистого аммиака. Метан (СН₄) разлагается на сажу (С) и водород (Н₂).

Схема 8.



Метан является предпочтительным вариантом для получения водорода из углеводорода из-за его высокого отношения Н:С, доступности и низкой стоимости. Кроме того, произведенный углерод может быть продан в качестве побочного продукта, который может быть использован в чернилах, красках, шинах, батареях и так далее [14].

4) Производство аммиака на основе газификации биомассы.

Процесс газификации биомассы обеспечивает надежную альтернативу и одну из самых быстрорастущих возобновляемых технологий. В качестве источника энергии биомасса может быть использована либо непосредственно в процессе сжигания для производства тепла, либо косвенно после преобразования ее в различные виды биотоплива [15]. Для производства

аммиака – биомассу сначала предварительно обрабатывают, а затем направляют в газификатор нисходящего потока и проводят адсорбцию с изменением давления для получения водорода (Рисунок 3). Генерируемый водород можно сочетать с азотом либо в процессе Хабера-Боша, либо в новых процессах электрохимического синтеза [16].

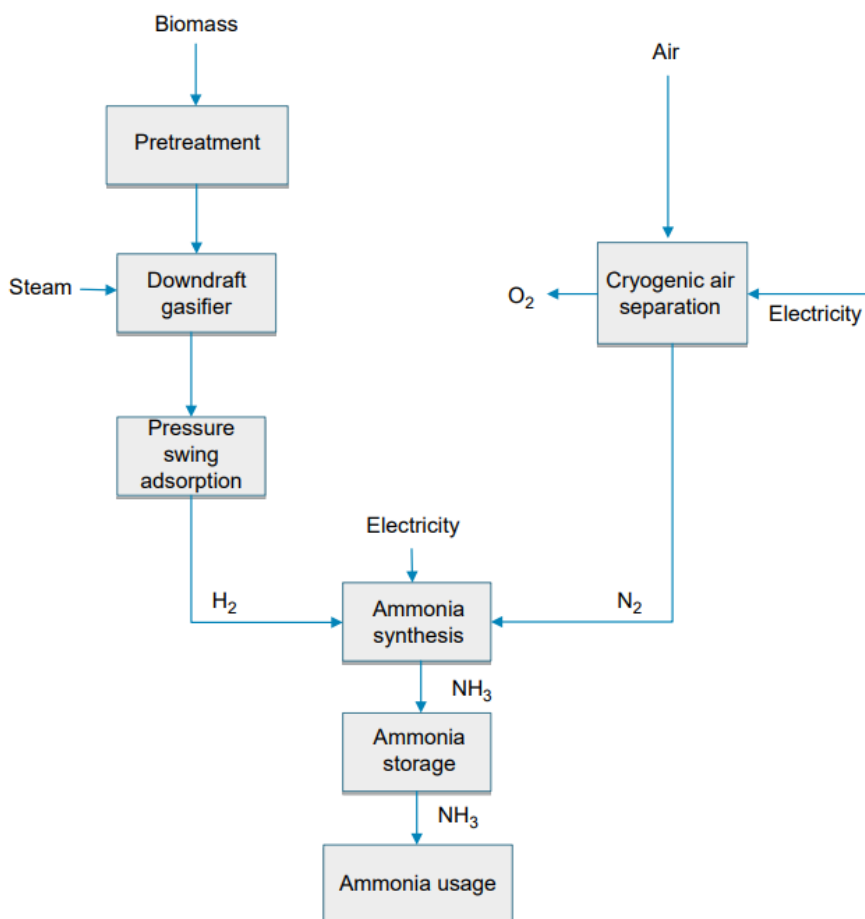


Рисунок 3.

5) Коксование каменного угля с последующим извлечением водорода из коксового газа криогенными методами.

В данном процессе коксования осуществляется путем нагревания каменного угля без доступа воздуха при температуре 900–1000°C. В этих условиях происходят крекинг углеводородов и отгонка летучих компонентов с образованием коксового газа, который содержит около 50% водорода. Получение водорода и азотоводородной смеси из коксового газа основано на

постепенном охлаждении сжатого газа до низких температур в криогенных установках и фракционной конденсации его компонентов [17].

б) Газификация твердого топлива с последующей конверсией оксида углерода (II) водяным паром.

Под газификацией твердого топлива понимают перевод горючей части топлива из твердого в газообразное состояние путем неполного окисления углерода различными окислителями. В качестве окислителей можно использовать воздух, кислород, водяной пар, смесь воздуха с водяным паром и кислородом [18]. Таким образом, в результате газификации твердого топлива различными окислителями получают генераторные газы, в состав которых входят водород, оксид углерода (II) и азот. Соотношение между этими компонентами зависит от состава дутья. Для получения водорода или азотоводородной смеси генераторные газы подаются на конверсию с водяным паром (Схема 9) [19].

Схема 9.

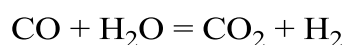
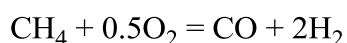
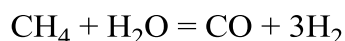


Эта реакция является обратимой, экзотермической. Ее проводят на катализаторах при пониженных температурах. При этом достигается практически полное превращение оксида углерода (II) в водород и оксид углерода (IV), который может быть легко выделен из реакционной смеси абсорбционными методами. После поглощения CO_2 появляется возможность выделить водород, либо получить азотоводородную смесь [20].

7) Получение водорода конверсией углеводородных газов.

В 50-х гг. XX в. во многих странах мира были открыты крупные месторождения природных газов, основным компонентом которых является метан. Поэтому начиная с этого периода основным способом получения водорода и азотоводородной смеси для синтеза аммиака становится конверсия природного газа водяным паром, кислородом и смесью окислителей (Схема 10) [21].

Схема 10.



При использовании в качестве исходного сырья природного газа водород выделяется не только из воды, но и из углеводородов, поэтому себестоимость получаемой продукции существенно снижается, в связи с этим наиболее рентабельным источником сырья для получения аммиака стал природный газ, поэтому доля аммиака, производимого из природного газа, во всем мире неуклонно возрастает и составляет 92–95%.

В данном способе образуется не малая часть кислородосодержащих продуктов, которые являются ядами для катализатора синтеза аммиака. Поэтому получение чистой азотоводородной смеси является весьма сложным и многостадийным процессом [22].

В первую очередь природный газ сжимают до давления около 2 – 3 Мпа. Далее природный газ очищают от серосодержащих соединений – неорганических: сероводорода, сероуглерода, сероксида углерода, и органических: тиофенов, меркаптанов, сульфидов и дисульфидов. В настоящее время в технологических схемах конверсии природного газа наиболее часто применяют методы очистки с использованием катализаторов совместно с методами адсорбции. В основном суть методов заключается в гидрировании при помощи катализаторов сернистых соединений до сероводорода и дальнейшим поглощением оксидом цинка, при этом газовая смесь может быть очищена до остатка содержания соединений серы 0,5 мг/м³.

После очистки газ нагретый до 370°C и под давлением 3,9 Мпа поступает на стадию паровой конверсии метана в трубчатую печь, но предварительно смешивается с водяным паром в соотношении 3,7 : 1 и далее смесь нагревается до 580 – 600°C [23].

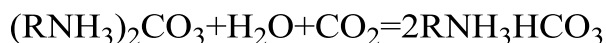
На следующей стадии газовая смесь направляется в шахтный конвектор метана второй ступени. На никелевом катализаторе и при большой температуре осуществляется конверсия остаточного метана. Для обеспечения соотношения водород : азот равное 3 : 1 подбирают необходимое количество воздуха [24]. После шахтного конвектора метана газовая смесь охлаждается в специализированных котлах-утилизаторах и при температуре 370°C переходит в увлажнитель, а далее переходит на конверсию монооксида углерода. Газовая смесь направляется в конвектор, где на железохромовом катализаторе с температурой на выходе равной 450°C осуществляется конверсия с водяным паром монооксида углерода. После первого конвектора остаточное содержание монооксида углерода около 3,7%. Затем смесь охлаждается до 180 – 200°C и направляется в конвектор монооксида углерода второй ступени для осуществления конверсии с водяным паром на медьсодержащем катализаторе. При этом остаточное содержание монооксида углерода составит 0,15–0,50% об [25].

Следующей стадией является очистка конвертированного газа от оксидов углерода. Технологический газ, полученный в результате конверсии природного газа и оксида углерода (II) по описанной технологии, имеет следующий состав:

- H₂ - 60–62%;
- CO₂ - 17–18%;
- CO - 0,3–0,5%;
- N₂ - ≈20%;
- CH₄ - 0,3–0,5%;
- Ar - 0,2–0,3%.

Оксиды углерода (II) и (IV) имеют различные физико-химические свойства, поэтому и методы очистки от них различные. Очистка газов от примесей осуществляется несколькими методами – абсорбционными, адсорбционными, каталитическими и криогенными [26]. Чаще очистка происходит абсорбционным методом при помощи активированного раствора

метилдиэтанолamina (aMДЭA C₅H₁₃NO₂). Процесс очистки газа после конвертирования от двуоксида углерода осуществляют с выделением тепла по реакциям:



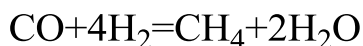
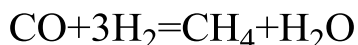
Адсорбция осуществляется при 45-60°C [27]. При увеличении температуры раствора начинается выделение двуоксида углерода из него, этот процесс является основой регенерации раствора aMДЭA:

Процесс абсорбции происходит при температуре 45-60°C [27]. При повышении температуры насыщенного раствора происходит выделение двуокиси углерода из раствора, на чем основан процесс регенерации раствора aMДЭA:



После очищения газ выходит с содержанием монооксида углерода до 0,65% и до 0,03% двуоксида углерода. Оксиды углерода отравляют катализаторы, применяемые для синтеза аммиака. Процесс очистки газа от оксидов углерода проводят с помощью гидрирования с применением никель-алюминиевого катализатора, на котором оксиды гидрируются до метана, то есть до соединения, не содержащего атомы кислорода.

В итоге очистка газа осуществляется с выделением 49,27 ккал/моль и 39,43 ккал/моль соответственно по реакциям:



Реакции протекают с выделением большого количества тепла и осуществляются в метанаторе. Для инициирования реакции газ нагревают до 280 – 320°C, по этой причине перед входом в метанатор газ проходит через два последовательных теплообменника, где происходит его нагрев [28].

Выделение водяного пара из газовой смеси осуществляется путем его конденсации при охлаждении. Очищенный газ компримируют и направляют на синтез аммиака.

Синтез аммиака из азотоводородной смеси ведут в колоннах синтеза аммиака на железных катализаторах с использованием цикла циркуляции не прореагировавшей азотоводородной смеси [29]. После колонны синтеза образовавшийся аммиак выделяют, а не прореагировавшую азотоводородную смесь смешивают со свежей и снова отправляют в колонну синтеза.

Выделение аммиака происходит при охлаждении газа, в результате чего аммиак конденсируется и легко отделяется в сепараторах.

1.4 Обзор научной и научно-технической информации по направлению модернизаций технологий аммиака

В сфере производства аммиака ведется достаточно много исследований и разработок наиболее продуктивных и экономически выгодных модернизаций различных стадий, аппаратов и катализаторов. Рассмотрим некоторые из них.

1.4.1 Колонна синтеза

Колонну синтеза аммиака давно и долгое время пытаются модернизировать различными способами. Одним из минусов классической колонны синтеза (Рисунок 5) при использовании мелкозернистого катализатора, который позволяет более эффективно использовать его активность, является гидравлическое сопротивление катализатора [30]. Чтобы решить эту проблему на крупнотоннажных производствах производят дифференцированную загрузку катализатора, то есть – на первый и второй слои загружают катализатор с размером зерен 5-7 мм, на третий слой – катализатор с размером зерен 7-10 мм, а на четвертый – смесь с размером зерен 7-10 мм и 10-15 мм в разных объемах [31].

Еще одним решением было использование радиальных колон (Рисунок 4), в таких колоннах уменьшается гидравлическое сопротивление

катализатора, так как толщина слоя катализатора не превышает 1 м, что и позволяет загружать в колонну синтеза мелкозернистый катализатор с размером зерен 1-3 мм и полностью использовать его активность, благодаря чему уменьшается давление синтеза аммиака, увеличивается объемная скорость и удельная производительность катализатора [5].

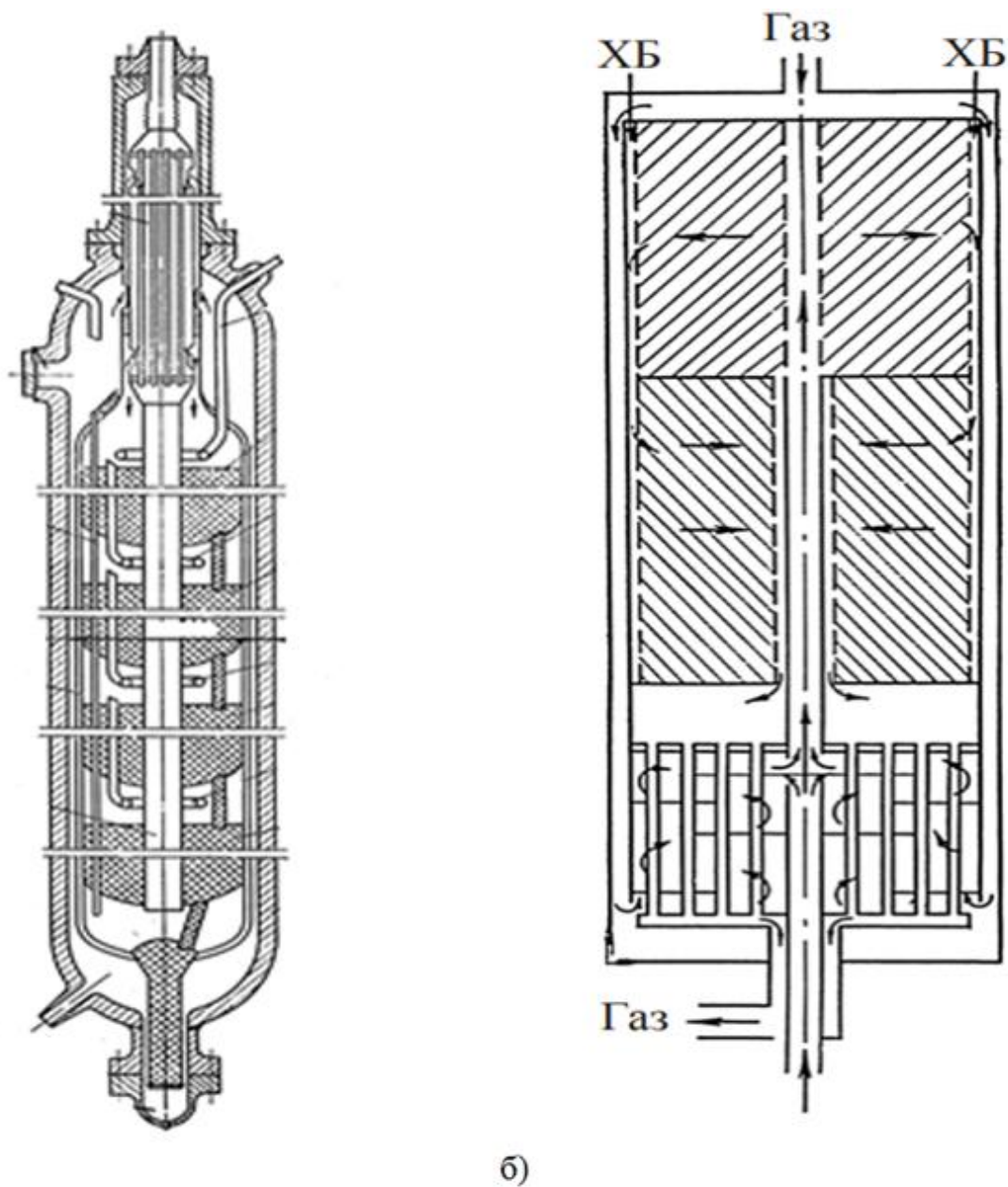


Рисунок 4

1.4.2 Модернизация аммиачной холодильной установки (АХУ)

Абсорбционная водоаммиачная холодильная установка (АХУ) представляет собой абсорбционную установку, достигающую охлаждения не за счет высокопотенциальной механической энергии (как в привычных компрессорных холодильниках), а за счет тепловой энергии [32]. Тепловая энергия может быть получена из целого ряда низкопотенциальных источников тепла (например, низкопотенциальный водяной пар или горячая вода, солнечная энергия, утилизация тепла), благодаря чему АХУ успешно используются в целях энергосбережения. На заводах по производству аммиака АХУ могут использоваться взамен компрессорных холодильников, в качестве хладагента в них используется водный раствор аммиака [33].

Принцип работы установки заключается в следующем, пары аммиака, поступающие из чиллера в контуре синтеза аммиака, конденсируются в абсорбере при взаимодействии с регенерированным водоаммиачным раствором (т. е. раствором с высокой концентрацией воды). Тепло, выделяемое при абсорбции, отводится охлаждающей водой. Полученный таким образом насыщенный раствор аммиака направляется в ректификационную колонну, где он дистиллируется с помощью тепла низкого потенциала (обычно водяной пар ПНД 3,5 кг/см²изб). В нижней части колонны, регенерированный водоаммиачный раствор отделяется и направляется в абсорбер, при этом в верхней части ректификационной колонны образуется чистый аммиак, конденсируется в соответствующем теплообменнике и возвращается обратно, в чиллер в контуре синтеза аммиака [34].

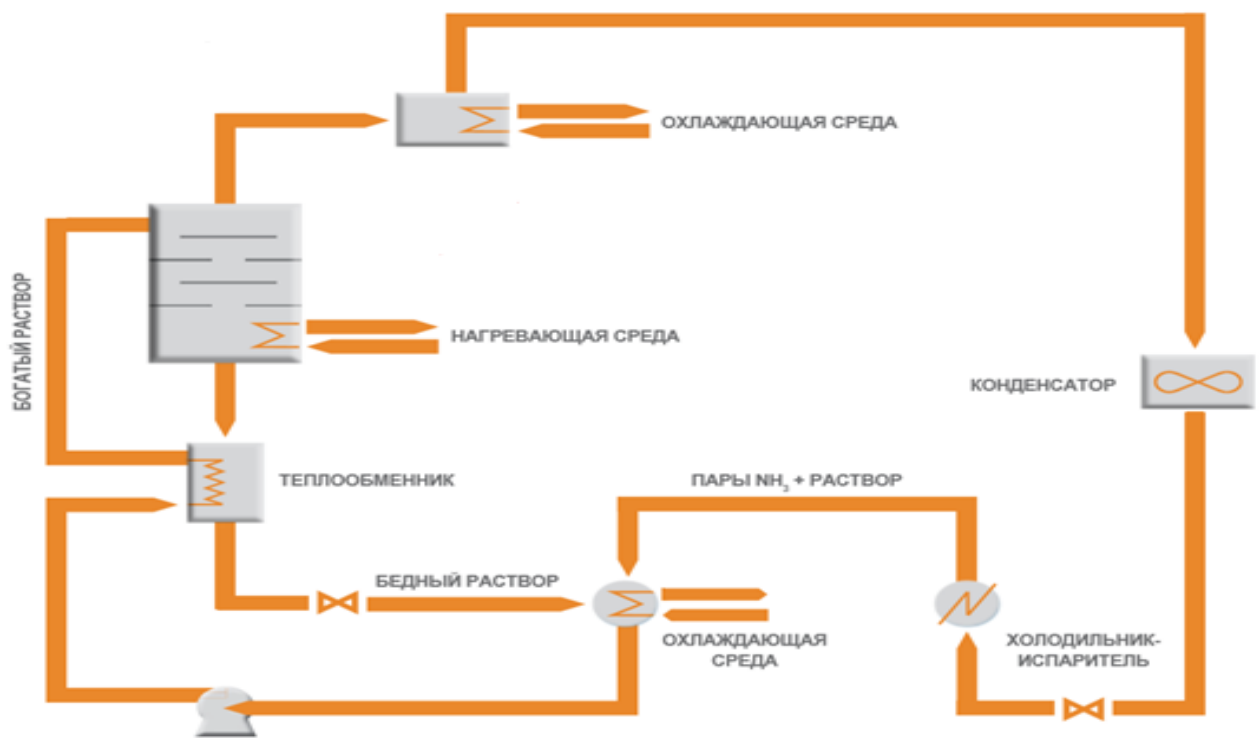


Рисунок 5. Упрощенная технологическая схема АХУ.

Основные характеристики:

- использование низкопотенциального тепла, а не механической энергии для генерации холода;
- простота в эксплуатации;
- экологически более безопасная, чем компрессорная установка;
- минимальные требования к обслуживанию.

1.4.3 Котлы утилизаторы вторичного риформинга

Агрегаты аммиака с вертикальными байонетными водотрубными котлами-утилизаторами, установленными на выходе из вторичного риформинга, часто сталкиваются с проблемами. В этой конструкции тепло передается от чрезвычайно горячего технологического газа через стенки пучка подвешенных глухих водяных труб [35]. Охлаждающая вода подается в торцы каждой трубы через коаксиальную внутреннюю трубу с открытым торцом и течет вверх через кольцевое пространство между внутренней и наружной стенками труб. Следует отметить, что такой вертикальный

байонетный водотрубный котел имеет специфические конструктивные недостатки, вызывающие проблемы эксплуатационной надежности.

В частности:

- отложение осадка в карманах байонетов;
- эрозия и коррозия труб;
- перегрев;
- вибрация.

Повреждение трубных пучков этих котлов является основной причиной дорогостоящих внеплановых остановов на агрегатах по производству аммиака и часто требует замены всего трубного пучка (Рисунок 6) [36].

Использование системы двойных труб/овального коллектора взамен котлов-утилизаторов, работающих в жестких условиях на выходе реактора вторичного риформинга, позволяет эффективно решить важнейшую проблему надежности в производстве аммиака. К настоящему времени по всему миру существует не менее 7000 примеров успешного применения чрезвычайно надежной и долговечной конструкции двойных труб, причем некоторые установки находятся в эксплуатации уже несколько десятилетий.

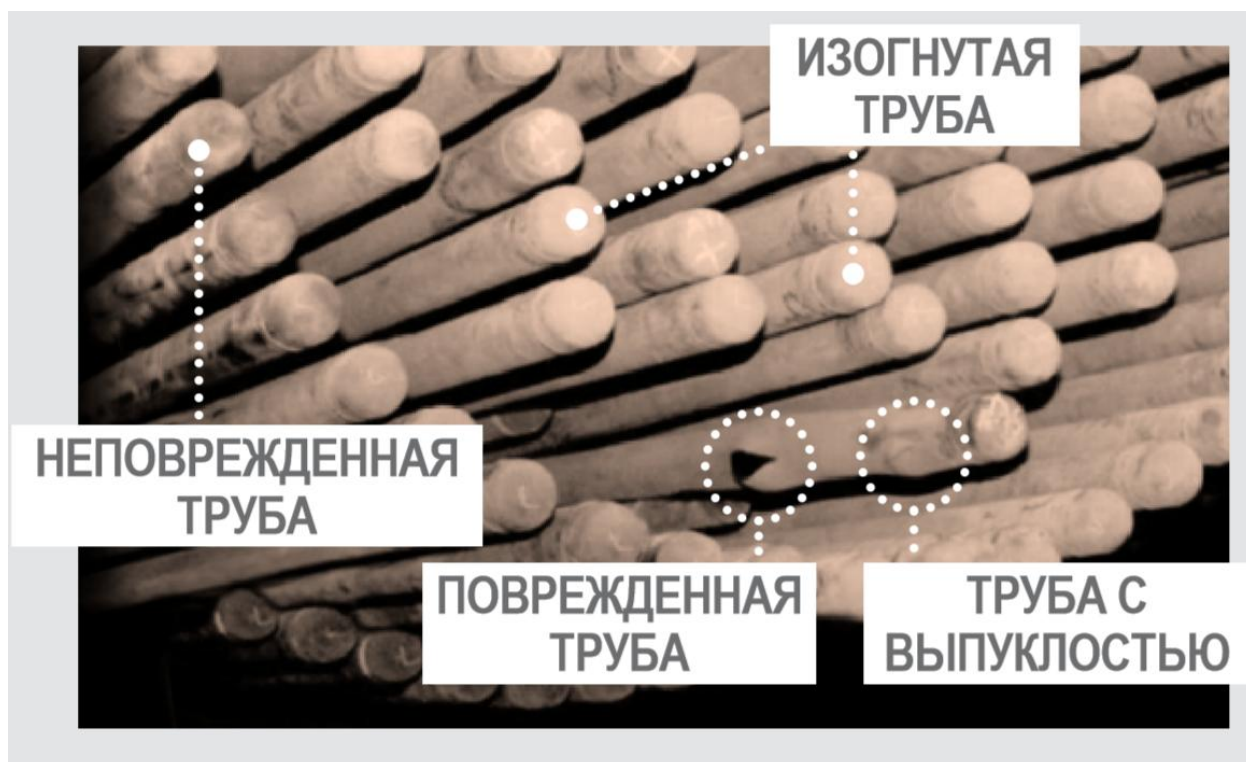


Рисунок 6. Пример повреждений.

Система устройства двойных труб заключается в следующем, основным элементом системы является регистр двойных труб. Он состоит из ряда коаксиальных двойных труб, приваренных с каждого торца к горизонтальному коллектору с овальным сечением. Внешняя труба приварена к ближайшей поверхности коллектора и, таким образом, соединяется с его внутренним объемом, в то время как внутренняя труба приварена к дальней поверхности коллектора и, таким образом, соединена с пространством за ним. Тепловое расширение и сжатие труб компенсируется гибкостью коллекторов [37].

Теплообменник состоит из регистров, включающих в себя внутреннюю трубу, наружную трубу и овальный коллектор с каждой стороны, причем коллекторы сварены друг с другом, образуя полые трубные решетки (Рисунок 7). Поскольку трубные решетки охлаждаются водой/паром, движущимися через трубные коллекторы, они не нуждаются в футеровке.

Технологический газ движется по внутренним трубкам и охлаждается пароводяной смесью в кольцевом пространстве между внутренней и наружной трубами. Таким образом, каждая технологическая труба в теплообменнике с двойными трубами имеет собственный охлаждающий элемент в виде наружной трубы. Колебания тепловой нагрузки в отдельных трубах автоматически компенсируется соотношением испаряемой воды. Поскольку через межтрубное пространство котла не проходят ни технологический газ, ни вода/пар, под действием высокого давления находятся только камеры газовых коллекторов с каждого торца.

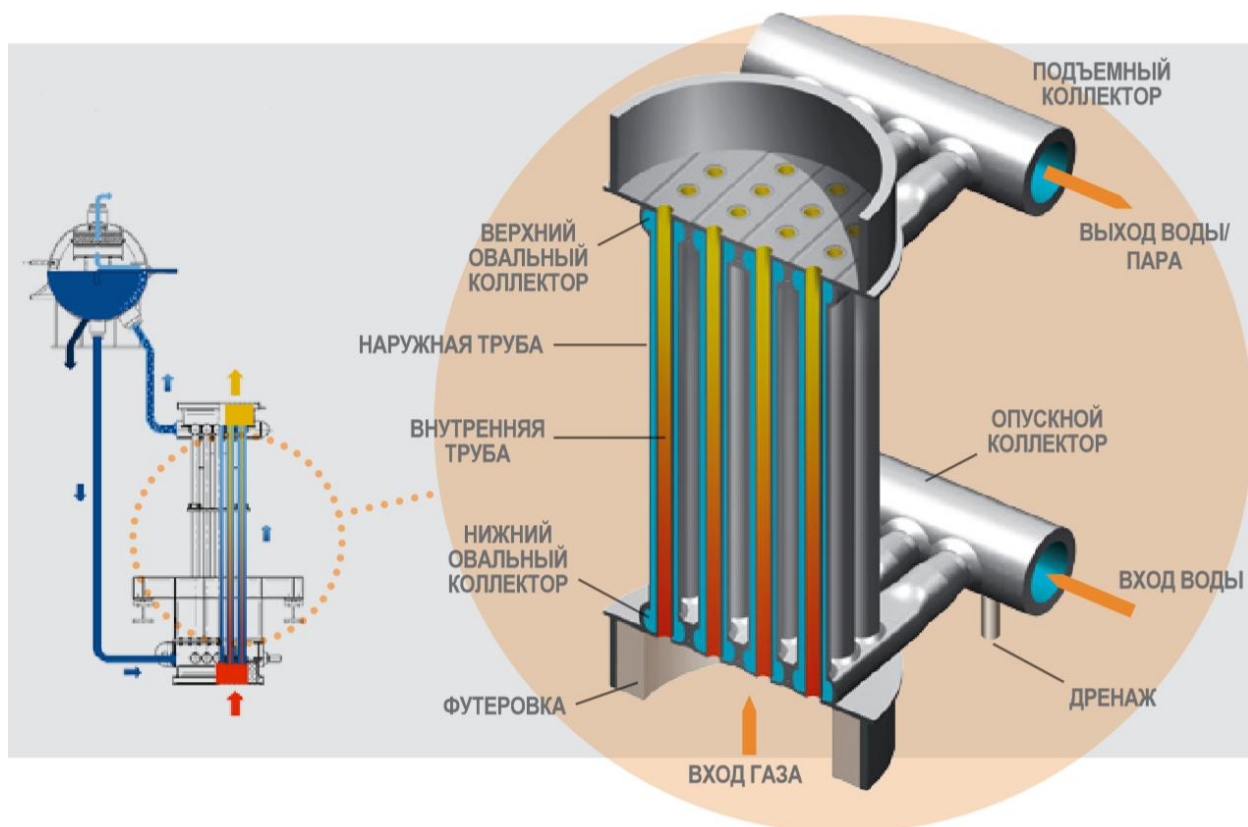


Рисунок 7. Котел утилизатор с устройством двойных труб.

Преимущества:

- бесперебойная эксплуатация и простота в обслуживании;
- опыт эксплуатации более 50 лет;
- простая и быстрая установка с минимальным временем простоя производства аммиака;
- не требуется никаких изменений в технологической схеме производства;
- монтаж на существующие фундаменты;
- короткая линия между реактором вторичного риформинга и котлом;
- трубная решетка с водяным охлаждением без футеровки;
- отсутствие отложений осадка;
- низкая температура наружной поверхности трубы;
- пузырьчатое кипение;
- отсутствие щелевой коррозии.

1.4.4 Катализаторы для синтеза аммиака

Одним из первых и самых распространенных катализаторов для синтеза аммиака является железный катализатор, однако, синтез аммиака при его использовании ведется с высокой температурой и давлением, что обуславливает большие энергетические затраты. Поэтому, разработка новых низкотемпературных катализаторов является важнейшей задачей в развитии азотной промышленности [38].

Катализаторы на основе рутения могут работать при более низких температурах и давлении, чем катализаторы на основе Fe, но активность катализаторов на основе Ru ниже, а также катализаторы на основе Ru страдают от «отравления водородом», так как адсорбция водорода на поверхности катализатора подавляет диссоциацию аммиака. Это снижает его активность, особенно при низких температурах реакции. Но исследователи из Токийского технологического института разработали новый катализатор на основе рутения, который очень эффективен даже при низких температурах. Его эффективность повышают при помощи амида кальция ($\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$), который повышает активность катализатора при низких температурах. Также активность можно дополнительно увеличить при легировании барием с последующей предварительной обработкой H_2 (Рисунок 8). В результате проведенной обработки создается нанометровый слой бария над наночастицами рутения, образуя структуры «ядро-оболочка» Ru-Ba. Слой бария над наночастицами рутения останавливает отравление водородом, увеличивая тем самым эффективность катализатора Ru/Ba- $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ [39].

Материал носителя также превращается в мезопористую структуру, которая придает ему большую площадь поверхности, и это также способствует повышению активности катализатора. Мезопористая структура образуется в результате реакции наночастиц Ru с амидом кальция во время предварительной обработки H_2 [40].

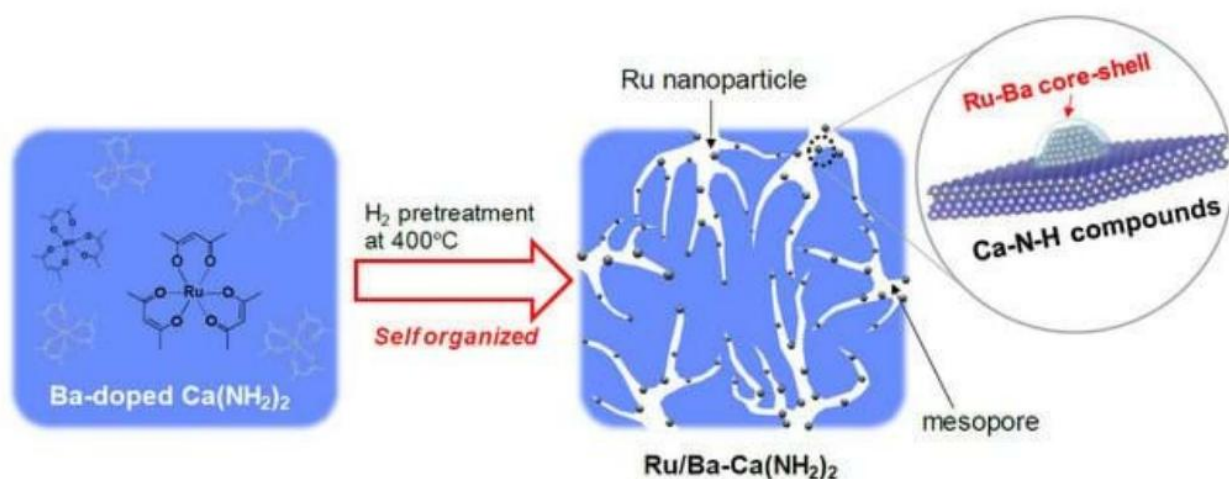


Рисунок 8.

Новый катализатор имеет максимальную скорость синтеза в шесть раз выше, чем у катализатора на основе железа (при 340°C) и примерно в 100 раз выше, чем у обычного рутениевого катализатора Cs-Ru/MgO (при 260°C). Скорость синтеза также оставалась постоянной в течение 100 часов, показывая ее высокую долговечность [41].

1.4.5 Энерготехнологическая модернизация производства

В 50-х годах прошлого столетия для агрегатов «Kellogg» паросилового цикл применялся в качестве цикла по выработке механической энергии. Количество энергетического пара, которое вырабатывалось, определялось потребностью пара для привода компрессора синтез-газа и утилизацией тепла дымовых газов после трубчатой печи, в которой проводится единственная эндотермическая реакция по конверсии метана.

Основной смысл энерготехнологического интегрирования состоит в более результативном комбинировании увеличения продуктивности технологического процесса с утилизацией тепла реакций с выделением тепла и получения энергоносителя для привода технологических установок [42].

Для улучшения энерготехнологии производства аммиака предложен переход на синтез-газ с уменьшенным содержанием инертных составляющих и использование в энергосхеме аппарата парогазового силового цикла вместо паросилового. Одним из примеров такого решения является схема

производства аммиака, спроектированную и примененную компанией «Brown & Root» (Рисунок 9).

В схеме предлагается применение двухступенчатой паровоздушной конверсии природного газа с трубчатой печью и шахтной конверсией на второй ступени. В данном случае в шахтный конвектор осуществляется подача потока воздуха в большом количестве для уменьшения степени конверсии метана, сокращая при этом тепловую нагрузку на реакционные трубы и расход топливного газа.

За счет роста расхода технологического воздуха на конверсию произошло уменьшение соотношения в конвертированном газе водорода и монооксида углерода к азоту после шахтного конвектора с 3:1 до 2:1. Затем конвертированный газ направляется на стадии конверсии монооксида углерода до двуоксида углерода и дальнейшую очистку от диоксида углерода с последующим метанированием. После очистки конвертированный газ подается на низкотемпературное разделение с отделением избытка азота и увеличением соотношения водород и монооксид углерода к азоту до 3. В этом случае из конвертированного газа постепенно удаляют метан и избыток азота. Так же вместе с азотом удаляется часть аргона [43].

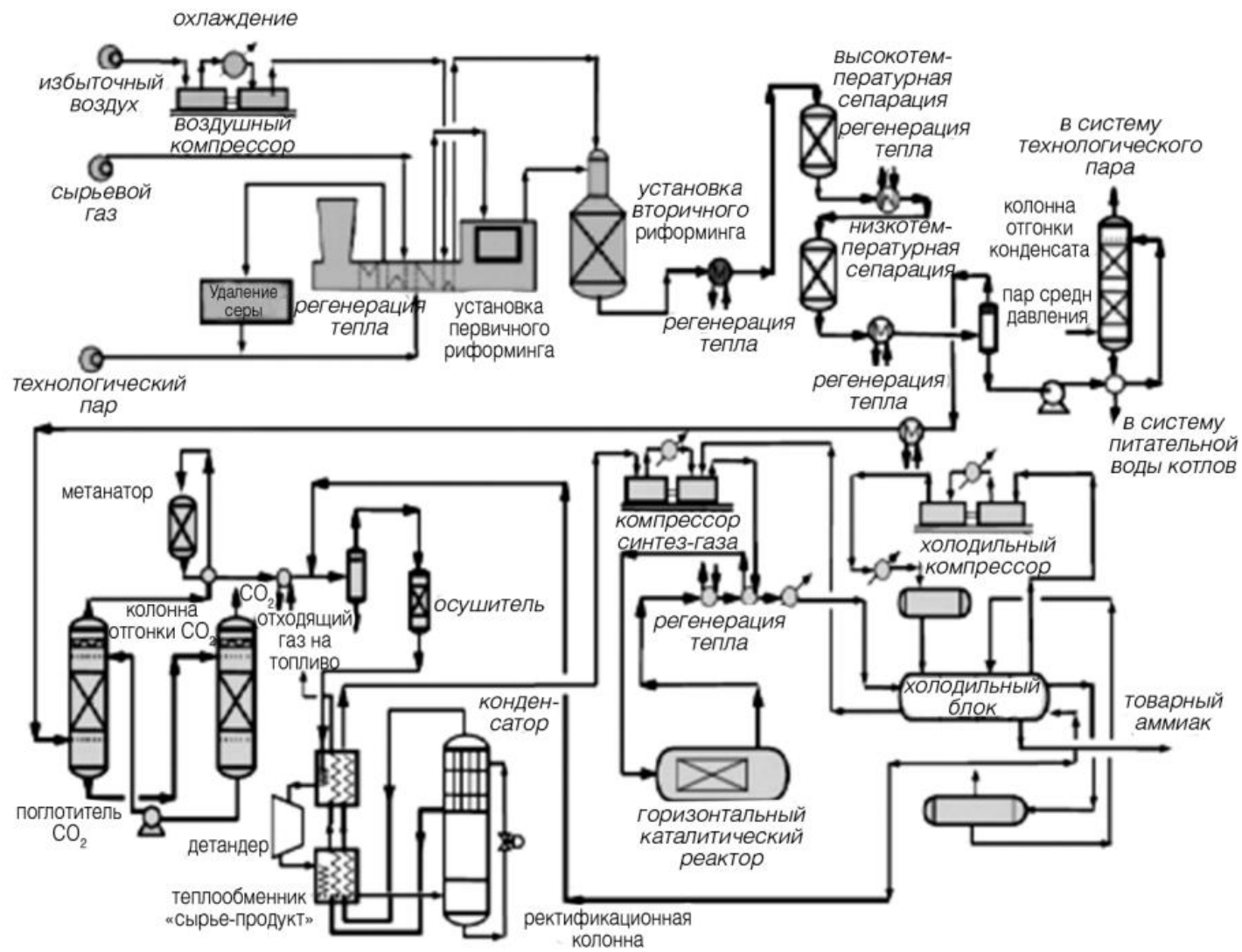


Рисунок 9. Технологическая схема процесса производства по технологии Brown & Root.

Наибольшее возрастание необходимости в технологическом азоте стало причиной применения сбросного газотурбокомпрессорного аппарата в как привод компрессора технологического воздуха. Для сжигания топливного природного газа в трубчатой печи применяются дымовые газы после приводной турбины при 500°С и с 10–15 % кислорода. Так применение газовой турбины как составляющее энерготехнологического аппарата повысило КПД энергетической части, но не повысило производительность производства аммиака. Данный факт в основном связан с поддержание давления синтеза аммиака и присутствием парового привода у компрессора синтез-газ с применением повышенного давления в стадии синтеза аммиака.

Аналогично значимым является удерживание в составе агрегата трубчатой печи с присутствием большого количества дымовых газов с получением энергетического пара под давлением 10 Мпа. Так же стоит указать, что направление избытка технологического воздуха в шахтный конвектор позволило снизить тепловую нагрузку на трубчатую печь и уменьшить потребление топливного газа. На это повлияло направление горячих сбросных дымовых газов в радиационную камеру трубчатой печи после приводной газовой турбины компрессора технологического воздуха. Использование агрегатов со скоплением избытка азота было ограничено (до 10 примеров) по сравнению с 70 агрегатами в схеме «Kellogg» [44].

В конце 80-х годов прошлого столетия спроектирована и запущена промышленная установка парокислородной конверсии с применением трубчатого конвертора, состоящей из двух ступеней. В этом случае дымовые газы заменялись потоком разогретого конвертированного газа после выхода из шахтного конвертора. Из схемы практически убрана трубчатая печь, для которой необходима утилизация с применением ресурса производства.

За небольшой период времени появились варианты конструкций трубчатых конверторов с обогревом при помощи газа. При этом использовался конвертированный газ после выхода из шахтного конвертора как нагревающего теплоносителя.

Внедрение в промышленность стадии двухступенчатой конверсии с газовыми реакторами вернуло к идее сочетания таких реакторов с конверсией с избытком азота, что вследствие сделало возможным отказ от использования кислорода.

Замена подхода на схему получения очищенного синтез-газа без содержания инертного метана понизил допустимое количество остаточного метана после прохождения стадии конверсии, поскольку все количество инертного метана удалялось из конвертированного газа по схеме с конденсацией избытков азота. К тому же конденсированный метан стал дополнительным источником холода.

Применяемый синтез-газ, в котором содержится только аргон в качестве инертного компонента, не привел к снижению необходимого давления для синтеза аммиака, поддержав необходимость в выработке пара высокого давления в качестве компонента энерготехнологического агрегата. Таким образом сохранилась система с двумя ступенями по выделению продукционного аммиака с охлаждением воздухом и холодом агрегата или же с затратой дополнительной энергии. Применение газотрубчатых реакторов с наличием избытка технологического воздуха и с дальнейшей конденсацией избытка азота по энерготехнологической схеме производства аммиака позволило понизить значения необходимой чистоты конвертированного газа перед стадией конденсации избытка азота. В таком случае все количество метана в конвертированном газе в теории может быть выделено из цикла охлаждения в 100% количестве продукта и использован далее в технологическом процессе [45].

Взяв за основу технологии с применением конвертеров с охлаждением при помощи газов и двухступенчатой паровоздушной конверсии с дальнейшим забором избытка азота фирмой «Kellogg Brown & Root» (KBR – американская инженерно-строительная и сервисная компания) спроектирована и запущена в производство аммиака с применением повышенного давления серия крупнотоннажных агрегатов (Рисунок 10).

Важным моментом в облегчении аппаратурно-технологического оформления агрегата аммиака считается проектирование и применение в промышленности катализатора, и аппаратурное оформление для синтеза аммиака с пониженным давлением 9 МПа. Данное решение дало возможность отказаться от получения в агрегате пара высокого давления при помощи снижения мощности и скорости компрессора синтез-газа. В таком случае возник недостаток, связанный с повышением затрат на охлаждение в стадии конденсации аммиака, поскольку выделение аммиака стало возможно реализовать с помощью искусственного охлаждения.

В настоящее время компания «KBR» предложила на рассмотрение технологию KAAPlus (Рисунок 11), в которой присутствует эффективное сочетание современных технологий энергосбережения. В агрегатах по синтезу аммиака 4-го поколения главная суть заключена в том, что во втором риформинге применяется расход воздуха в половину больше, чем стехиометрическое количество, при этом происходит выделение избытка азота криогенного разделения до компрессора синтез-газа [46]. Главным преимуществом применения новой технологии является то, что в таком случае все количество аргона и метана удаляется и направляется на технологический подогрев в качестве топлива. В итоге происходит исключение потребности в создании специализированной установки для захвата водорода, так как осуществляется его возврат в систему в качестве рециркулята.

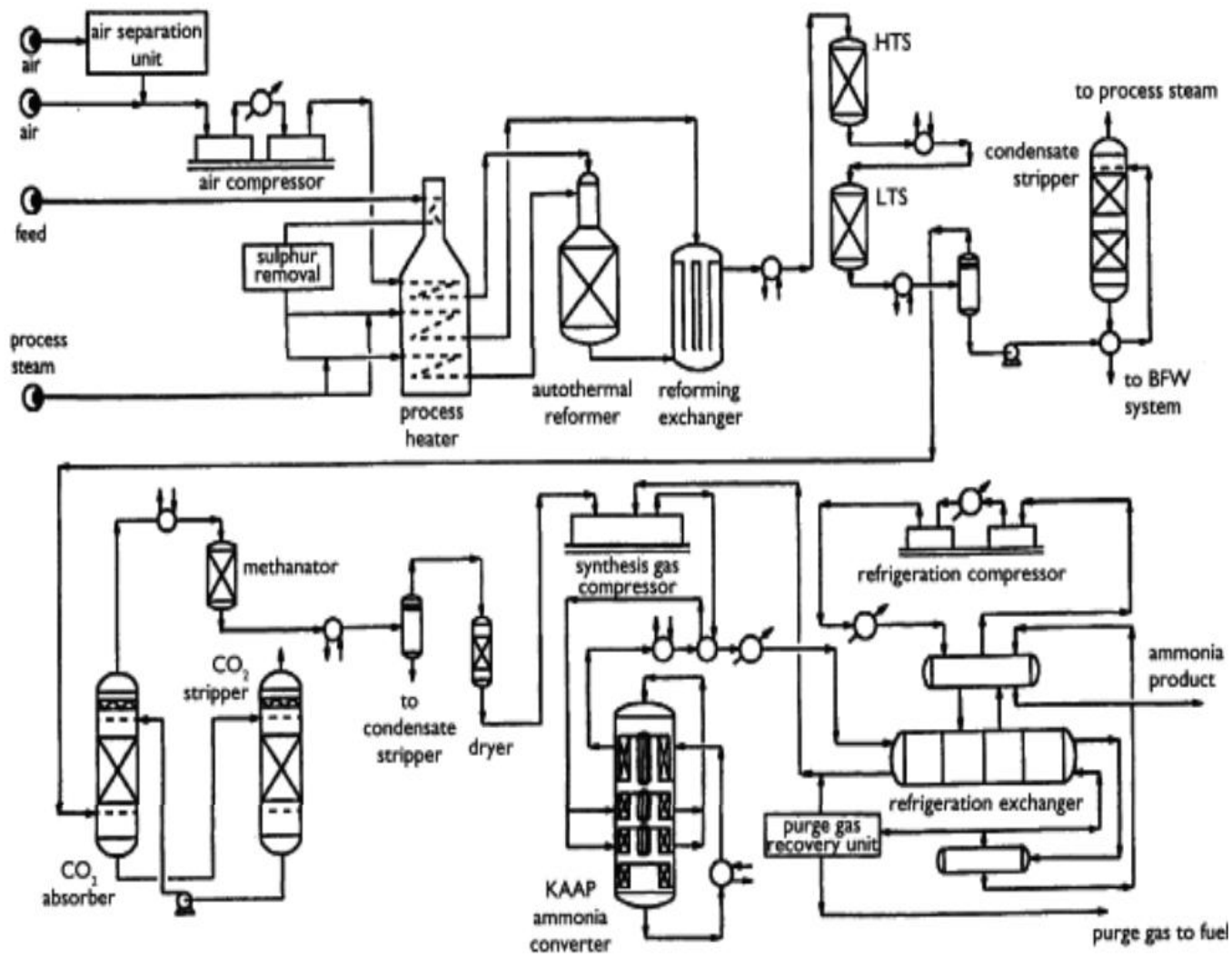


Рисунок 10. Технологический процесс производства аммиака по технологии Kellogg Brown & Root.

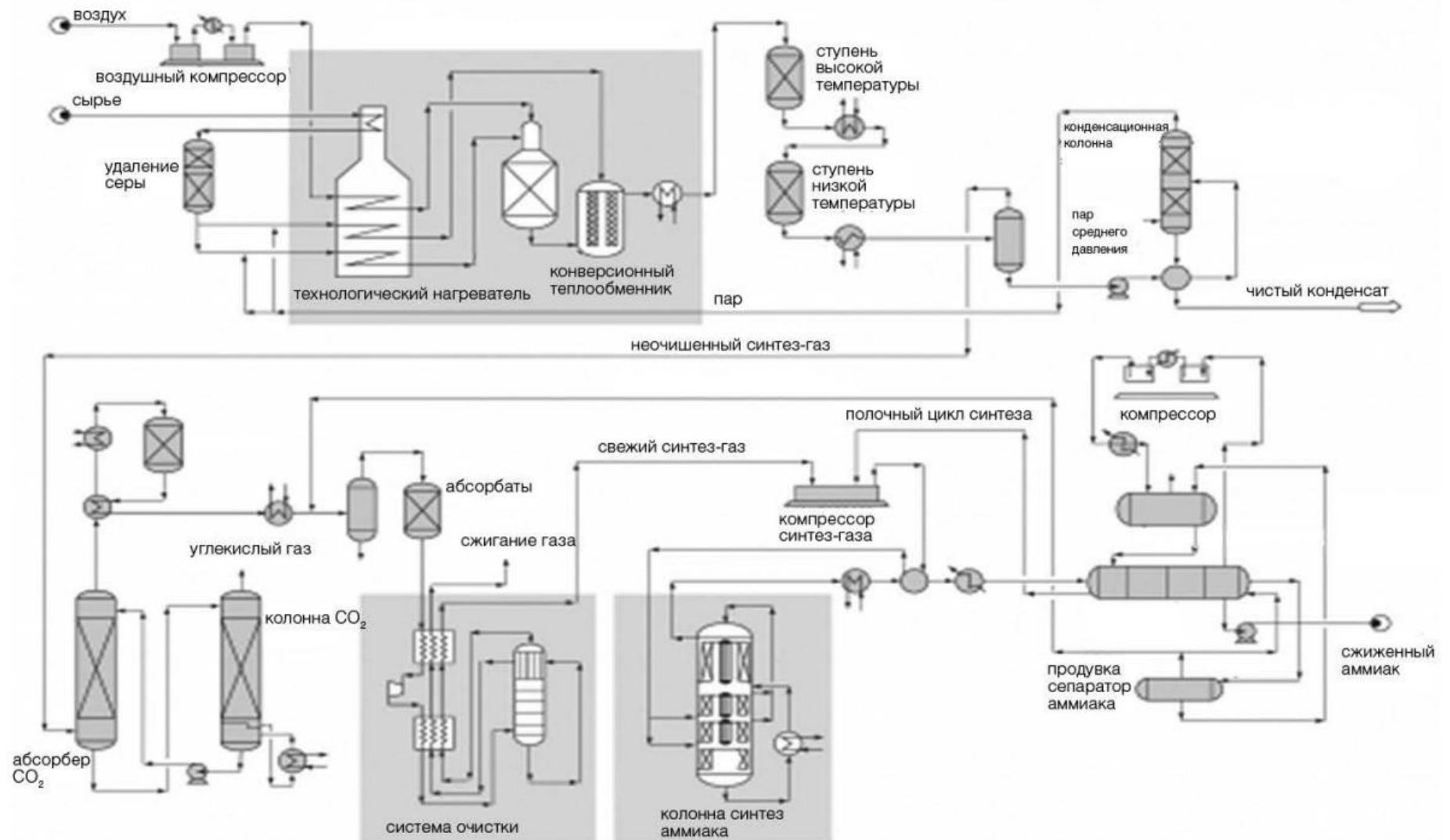


Рисунок 11. Схема технологии KAAPlus.

1.5 Патентный обзор

Рассмотрим некоторые современные патенты на изобретения по производству аммиака. Основной задачей авторов из патента [47] является снижение удельного расхода углеводородного сырья и снижение количества выбрасываемых дымовых газов в атмосферу.

При получении аммиака из углеводородного сырья, водяных паров, воздуха, по способу рассмотренному ранее, включающий компримирование и очистку сырья от соединений серы, паровую и паровоздушную каталитическую конверсию метана, конверсию оксида углерода, очистку азотоводородной смеси от кислородсодержащих соединений, компримирование, синтез аммиака, в качестве топлива используют неочищенное от серных соединений углеводородное сырьё. В результате сжигания углеводородного сырья, получают огромное количество тепла, которое в дальнейшем утилизируют, а домовые газы выбрасываются в атмосферу.

Данный способ характеризуется высоким удельным расходом углеводородного сырья вследствие подачи на паровоздушную конверсию метана и кислорода воздуха в объеме большем, чем это требуется. Кислород вступает в реакцию с водородом с образованием воды, которая затем выводится из системы. Меньше подавать кислорода нельзя, так как количество подаваемого на паровоздушную конверсию метана кислорода воздуха зависит от стехиометрического соотношения между основными компонентами газовой смеси, которое должно быть $(H_2 + CO, CO_2)/N_2 = 3,0/3,04$.

Выполнить поставленную задачу предполагается тем, что часть сырья, прошедшего очистку от соединений серы, дросселируют до атмосферного давления, сжигают в смеси с воздухом, а полученные дымовые газы после утилизации их тепла компримируют и направляют на паровоздушную каталитическую конверсию метана.

Патент [48] предполагает решить задачу повышения производительности процесса и, следовательно, увеличения выхода готовой продукции. Технический результат изобретения заключается в исключении зависимости производительности процесса от внешних условий, таких температура окружающей среды, дождливая погода и так далее.

Достигнуть технического результата удастся при помощи того, что в используемом способе получения аммиака из углеводородного сырья, водяных паров, воздуха и включающим ранее рассмотренные стадии, воздух, используемый в процессе, должен поступать в таком количестве, чтобы обеспечить стехиометрическое количество азота и водорода, требуемое количество воздуха зависит от его плотности. При повышении температуры и неизменном давлении скорость молекул газа увеличивается, расстояние между молекулами увеличивается, и число молекул во взятом для определения объеме уменьшается. Соответственно, количество вещества и его плотность уменьшается. Поэтому необходимо для процесса иметь такую температуру воздуха, входящего на стадию компримирования, чтобы подать необходимое количество его для достижения стехиометрического соотношения азота и водорода в процессе. Охлаждение воздуха до компримирования позволяет, не изменяя производительности компрессора увеличить его производительность.

Целесообразно воздух охлаждать либо испарением жидкого аммиака, либо использовать дополнительно холодный конденсат, полученный на стадии охлаждения.

В производстве аммиака, на участке риформинга, при применении традиционных технологических схем с печами риформинга, синтез-газ содержащий водород производят при высоких температурах, например, при 1000°C или выше. Произведенный в упомянутых печах риформинга синтез-газ должен быть охлажден, и это обычно осуществляют пропусканием газа через ряд паровых котлов-утилизаторов и пароперегревателей. Эти аппараты

являются слабыми местами производства, в следствии чего они должны быть тщательно просчитаны для минимизации различного вида рисков, относящихся к отказам механики и материалов, связанных с металлическим пылением, водородной коррозией, азотированием и коррозией под напряжением. В следствии чего данные аппараты являются очень дорогостоящими. При применении на участке риформинга перегревателей металлическое пыление практически неустранимо.

Металлическое пыление, коррозия под напряжением и нитридная коррозия являются катастрофическими, или, как минимум очень серьезными видами коррозии, которые должны быть устранены соответствующим расчетом и выбором соответствующего материала. Металлическое пыление обычно имеет место при контакте металла с монооксидом углерода, который содержится в газе, и когда температура металла становится низкой, обычно от 400°C до 800°C, зачастую от 500°C до 750°C, происходит взаимодействие металла с газом, что приводит к распаду металла на мелкие частицы.

Азотирование металла происходит, когда азот, находящийся в газе, который находится в контакте с металлом, диффундирует в материал металла и образует нитриды. В результате образуется твердый поверхностный слой, который легко растрескивается и в худших вариантах трещины продолжают внутри металла. В следствии чего, материалы, подвергшиеся азотированию, становятся более предрасположенными к крошению. Толщина нитридного слоя зависит от температуры, времени и металлического сплава. В общем, известно, что температуры металла выше примерно 380°C для тонких металлических листов и выше примерно 400°C для толстых металлических листов из низколегированной углеродистой стали существенно повышают предрасположенность металла к азотированию. При более высоких температурах необходимы такие материалы, как нержавеющая сталь или инконель (Inconel) [48].

Стрессовая коррозия представляет риск, когда аустенитные материалы, такие как нержавеющая сталь, входят в контакт с водой, в частности, когда вода содержит примеси, например, хлор. При применении низколегированной стали риск стрессовой коррозии намного ниже.

Постепенно мощность предприятий по производству аммиака непрерывно растет и достигает мощностей до 2000, 3000, 5000 тонн аммиака/сутки, или даже больше, в следствии чего разработка пароперегревателей все большей и большей мощности стала сложной задачей. Основной проблемой является размер пароперегревателей, поскольку по стандартному расчету диаметр, толщина и длина трубных плит перегревателей становятся настолько большими, что их изготовление технически или экономически является нецелесообразным.

Данная тенденция по возрастанию мощности предприятий, приводит к необходимости обеспечения приводных компрессоров предприятия паром более высокого давления и температуры. В результате, чтобы справиться с более высокими температурами и давлением, для пароперегревателей должны быть применены дорогостоящие материалы, например, нержавеющая сталь или инконель.

Европейская заявка EP-A-1,610,081 раскрывает теплообменник для применения непосредственно вслед за стадией риформинга, теплообменник содержит первую, более холодную зону нагрева, включающую в себя пучок труб из низколегированной стали, и вторую, более горячую зону нагрева, содержащую пучок труб, изготовленный из термостойкого и антикоррозионного сплава, например, аустенитного сплава "никель/хром/железо". Пар пропускают по внутритрубному пространству теплообменника, а синтез-газ по межтрубному пространству, более холодная и более горячая зоны нагрева соединены последовательно относительно как течения пара, так и течения преобразованного газа.

В патенте [49] было установлено, что путем объединения одного или более перегревателей за аммиачным конвертером, можно обеспечить более простую и менее дорогостоящую конструкцию востребованных на участке риформинга паровых котлов-утилизаторов, а также паровых котлов-утилизаторов и, в частности, перегревателей на участке синтеза аммиака предприятия. Суть изобретения в том, что для нагревания синтез-газа нет необходимости в пароперегревателе, или в пароперегревателях на участке риформинга, охлаждающую способность, по существу, переносят с участка риформинга предприятия на участок синтеза аммиака. Таким образом, полностью устранен риск металлического пыления, который при применении пароперегревателей на участке риформинга практически неустраним.

Дополнительно, поскольку охлаждение проводят на участке синтеза аммиака, то процесс охлаждения технологического газа можно перевести из аммиачного конвертера в пароперегреватель, предпочтительно в теплообменник в виде U-образной трубы, при температуре ниже 380°C, при этом устраняется азотирование парового котла-утилизатора. В следствии чего паровой котел-утилизатор на участке синтеза аммиака, может в таком случае быть сконструирован соответственно в виде U-образного трубчатого теплообменника и в качестве материала использовать легированную сталь, тем самым нивелируя проблемы, связанные с коррозией под напряжением, решение которой, в противном случае, может быть использование аустенитных материалов. Таким образом, при конструировании паровых котлов-утилизаторов и пароперегревателей, могут быть применены более дешевые материалы.

Существенным преимуществом изобретения является то, что предприятие, имеющее два основных участка: участок риформинга и синтеза аммиака, становится более устойчивым к ситуациям аварийного отключения, при которых, производство аммиака на участке синтеза аммиака останавливается, в то время как участок риформинга продолжает работу. В

традиционных технологических схемах, при таких производственных остановках на участке синтеза аммиака, под не желательным воздействием сразу же оказывается выработка пара на участке риформинга, для нивелирования этого воздействия, обычно значительно завышают размер парового котла-утилизатора для охлаждения синтез-газа за печью вторичного риформинга. С помощью ранее упомянутого изобретения, можно уменьшить такое воздействие на выработку пара на участке риформинга. В теории, в случае аварийного отключения участка синтеза аммиака, можно сбалансировать выработку пара на участке риформинга и, в следствии чего, отпадает необходимость значительного увеличения размера парового котла-утилизатора на данном участке, находящегося за печью вторичного риформинга. Тем самым могут быть применены меньшие и более дешевые паровые котлы-утилизаторы.

Помимо увеличения мощности производств, также наблюдается тенденция по увеличению срока работы производства до планового капитального ремонта (ПКР). Такая тенденция характерна в том числе и для ПАО «КуйбышевАзот», в настоящее время планируется перейти с трех годового «пробега» цеха до ПКР на четырех годового. Данные модернизации влекут за собой различные проблемы, которые могут привести к внеплановой остановке производства. Одна из таких проблем и ее решение будут рассмотрены далее.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В ближайшем будущем агрегат по производству синтетического аммиака на предприятии ПАО «КуйбышевАзот» будет подвержен модернизации, в следствии которой, планируется увеличить производительность агрегата с 1800 тонн аммиака в сутки до 2300 тонн аммиака в сутки. Помимо увеличения производительности, также планируется увеличить срок работы агрегата до капитального ремонта с 3 годичного цикла, до 4 годичного цикла.

В следствии вводимых модернизаций ожидается сильное увеличение нагрузки на основные блоки производства, в результате чего увеличивается возможность незапланированной остановки агрегата, что является очень неприятным и дорогостоящем мероприятием. Причиной, незапланированной остановки, может стать потеря активности катализатора, так например катализатор, на стадии низкотемпературной конверсии СО, имеет не малый пробег, но еще не достаточный для его замены, однако, при увеличении нагрузки, появляется вероятность резкой потери его активности и как результат незапланированная остановка.

Одно из решений данной проблемы, является добавление дополнительного аппарата с новым катализатором низкотемпературной конверсии метана. В результате чего, нагрузка на старый катализатор останется прежней и срок его работы не уменьшится, а даже по возможности может увеличиться. Однако, данное решение является очень дорогостоящим, поэтому в целях экономии и рационального использования имеющихся ресурсов, предполагается возможность использования одного из аппаратов адсорбции сернистых соединений в качестве дополнительного аппарата для низкотемпературной конверсии СО.

В первые годы из-за относительно сильно загрязненного серой природного газа, который используется в производстве как один из основных продуктов, на производстве было установлено три аппарата для адсорбции

сернистых соединений. С течением времени сырье стало чище и использование трёх аппаратов стало излишним, в результате чего один из аппаратов вывели из цепочки производства и заглушили.

В расчетной части определим, на сколько увеличится объем поступающего газа на низкотемпературную конверсию CO, а также рассчитаем объем катализатора, необходимого для увеличенной производительности агрегата, и выясним, возможно ли переоборудование аппарата адсорбции в аппарат низкотемпературной конверсии CO, и насколько данный вопрос актуален.

3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Технологический процесс получения синтетического аммиака на предприятии ПАО «КуйбышевАзот» состоит из следующих стадий:

- компрессия природного газа;
- узел подогрева, измерения и редуцирования природного газа;
- сероочистка природного газа;
- паровая конверсия метана;
- паровоздушная конверсия метана;
- конверсия оксида углерода;
- очистка конвертированного газа от диоксида углерода;
- тонкая очистка конвертированного газа от оксида и диоксида углерода (метанирование);
- синтез аммиака.

3.1 Компрессия природного газа

Природный газ, после ручного шарового крана КШ-10 проходит паровой подогреватель, позиция Т-101, где природный газ нагревается до температуры 20 – 30 °С за счет тепла обогривного пара. На трубопроводах входа и выхода природного газа в подогреватель установлены шаровые краны с электрическим приводом, позиция PSV109-1,2, предназначенные для вывода подогревателя из работы.

Описание работы компрессора природного газа, позиция 403.

После парового подогревателя очищенный природный газ, используемый для технологических целей, через сепаратор, позиция 408, поступает на всас нагнетателя природного газа, позиция 403. В сепараторе, позиция 408, за счет изменения скорости потока из природного газа отделяется газовый конденсат, содержащий жидкие углеводороды. Предусмотрен сброс продувочных газов с ловушек корпусов низкого и среднего давления турбокомпрессора, позиция 401, в сепаратор позиция 408.

После сепаратора природный газ через механический фильтр направляется на всас первой ступени центробежного, двухкорпусного нагнетателя, позиция 403, с приводом от паровой конденсационной турбины. После II ступени компрессора природный газ без охлаждения с давлением не более 4,42 МПа (45 кгс/см²) и температурой не более 200 °С направляется в подогреватель природного газа, позиция 103.

3.2 Сероочистка природного газа

Очистка природного газа от сернистых соединений в две ступени:

I ступень - гидрирование органических соединений в сероводород;

II ступень - поглощение сероводорода.

Перед отделением сероочистки природный газ подогревается в двух последовательных змеевиках подогрева природного газа. В первом змеевике, расположенном под змеевиком топливного газа в холодной зоне БТА, природный газ подогревается до температуры 85 – 210 °С и поступает во второй по ходу змеевик, расположенный между змеевиком пароперегревателя I ступени и змеевиком подогрева питательной воды. Во втором змеевике газ нагревается до температуры 360 – 390 °С и поступает в аппарат гидрирования органических и серосодержащих соединений, позиция 105. Нагрев природного газа в змеевиках осуществляется за счет тепла дымовых газов, поступающих из радиантной камеры, позиция 107. Для гидрирования органических соединений в природный газ, после змеевиков подогрева природного газа дозируется азотоводородная смесь, отбираемая с нагнетания первой ступени компрессора синтез газа, позиция 401, до содержания водорода в смеси 1 – 10 % объемных. При остановке компрессора азотоводородной смеси, позиция 401, в природный газ дозируется водород со стороны.

Подогретый до температуры 360 – 390 °С природный газ поступает в аппарат гидрирования полочного типа, позиция 105.

Гидрирование серосодержащих и органических соединений в сероводород осуществляется на алюмо-кобальт-молибденовом катализаторе при температуре 340 – 390 °С и объемной скорости 900 час⁻¹.

Для поглощения сероводорода после гидрирования газовая смесь проходит два сероочистных аппарата полочного типа, позиция 104А, и 104Б. В данных аппаратах может применяться два вида катализатора-поглотителя:

1) совместная загрузка катализаторов-поглотителей типа НИАП 02-03 и НИАП 02-05. Цинк - медный катализатор НИАП 02-03 используется для догидрирования серосодержащих и органических соединений и поглощения сероводорода. Цинковый поглотитель НИАП 02-05 используется для поглощения сероводорода.

2) цинковый поглотитель ГИАП-10а или ГИАП-10 используется только для поглощения сероводорода.

Поглощение сероводорода осуществляется при температуре 340 – 400 °С и объемной скорости 590 час⁻¹.

Реакция поглощения сероводорода окисью цинка необратима, поэтому при насыщении поглотителя серой до 14 – 18 % от его общего веса, последний заменяется свежим.

После сероочистки газ с содержанием серы не более 0,5 мг/м³ направляется на конверсию метана.

3.3 Паровая каталитическая конверсия метана трубчатой печи (первичный риформинг)

Очищенная от серы газовая смесь с температурой 340 – 390 °С и давлением не более 3,924 МПа (40 кгс/см²) смешивается с перегретым до 360 – 380 °С паром давлением 3,532 – 3,973 МПа (36 – 40,5 кгс/см²) в соотношении пар : газ равным (3,4 ÷ 4) : 1 (без учета дозировки АВС) и направляется в подогреватель, расположенный в конвекционной зоне

трубчатой печи (БТА), где нагревается за счет тепла дымовых газов до температуры не более 520 °С.

Подогретая парогазовая смесь направляется в радиантную зону трубчатой печи, позиция 107, в которой распределяется равномерно по вертикальным реакционным трубам, расположенным в радиантной камере трубчатой печи. В реакционных трубах на никелевом катализаторе при температуре 760 – 800 °С и объемной скорости 1750 час⁻¹ осуществляется процесс конверсии природного газа с паром.

Недопустимо снижение соотношения пар : газ менее 2,5 : 1 из-за возможного выделения углерода, который отлагается на поверхности и в порах катализатора, снижая активность последнего.

Не исключено при этом и механическое разрушение катализатора, в результате чего растет сопротивление печи первичного риформинга. Остаточное содержание метана в газовой смеси на выходе из печи, позиция 107, измеряется автоматически газоанализаторами QIR 1 и составляет 9 – 15 % объемных.

3.4 Компрессия технологического воздуха

Воздух, необходимый для процесса паровоздушной конверсии метана, из атмосферы поступает на всас воздушного центробежного компрессора, позиция 402, с приводом от паровой конденсационной турбины.

Атмосферный воздух после очистки от механических примесей на фильтрах, позиция Ф 438-1,2, дутьевым вентилятором, позиция 438-1,2, подается на всас первой секции компрессора, позиция 402, с давлением 14,7 ÷ 15,7 кПа (0,15 ÷ 0,16 кгс/см²). Перед фильтрами, позиция Ф 438-1,2, установлен паровой подогреватель воздуха для поддержания температуры в холодное время года не ниже –10 °С.

В первой секции воздух сжимается до давления не более 0,17 МПа (1,8 кгс/см²) и с температурой не более 116 °С поступает в

воздухоохладитель первой секции, где охлаждается водой до температуры не более 50 °С и поступает на всас второй секции. После сжатия во второй секции до давления не более 0,53 МПа (5,4 кгс/см²) воздух с температурой не более 165 °С поступает в воздухоохладитель второй секции, где охлаждается оборотной водой до температуры не более 50 °С и через сепаратор второй секции, позиция 434, поступает на всас третьей секции. После третьей секции воздух с давлением не более 1,1 МПа (11,0 кгс/см²) и температурой не более 165 °С поступает в воздухоохладитель третьей секции, где охлаждается оборотной водой до температуры не более 50 °С и через сепаратор третьей секции, позиция 435, поступает на всас четвертой секции турбокомпрессора, где сжимается до давления не более 3,5 МПа (35,0 кгс/см²) и с температурой не выше 280 °С проходит обратный клапан, задвижку с ручным приводом и поступает в отделение вторичного риформинга.

3.5 Паровоздушная конверсия метана в шахтном конвекторе метана, позиция 110 (вторичный риформинг)

Конверсия остаточного метана кислородом воздуха и паром проводится в шахтном конверторе, позиция 110, с одновременным обеспечением необходимого объемного соотношения азот к водороду в синтез газе.

Конверсия метана осуществляется на никелевом катализаторе при температуре на выходе не более 1010 °С, давлении на входе не более 3,434 МПа (35 кгс/см²) и объемной скорости 3400 час⁻¹ (в конверторе, позиция 110). Воздух после компрессора, позиция 402, с давлением не более 3,434 МПа (35 кгс/см²) подается в конвертор метана второй ступени через змеевики подогревателя воздуха, расположенного в конвекционной камере печи риформинга.

Количество воздуха для процесса подбирается таким образом, чтобы обеспечить перед отделением синтеза аммиака соотношение $H_2:N_2 = 2,9 : 1$.

Тонкое регулирование соотношения $H_2 : N_2$ осуществляется путем постоянного сброса воздуха в атмосферу после воздушного компрессора регулятором FIC 4.

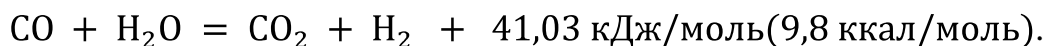
Перед подогревателем паровоздушной смеси в линию воздуха постоянно дозируется пар 40 через клапан дистанционного управления HCV-1 регулятором FIC 6 в количестве $4 \div 10$ тонн в час. Расход пара контролируется расходомером FIRC 6. Непрерывная подача пара в трубопровод воздуха предусмотрена для защиты подогревателя паровоздушной смеси от перегрева и предотвращения обратного хода горячего газа при остановке компрессора воздуха, позиция 402. После смешения в трубопроводе паровоздушная смесь с температурой около $280\text{ }^\circ\text{C}$ поступает в подогреватель. Из подогревателя, нагретая дымовыми газами до температуры $445 - 500\text{ }^\circ\text{C}$, паровоздушная смесь направляется через центральную трубу в смеситель конвертора метана для смешения с парогазовой смесью, направляющейся после печи первичного риформинга. После смесителя парогазовая смесь, с соотношением пар : газ не менее $0,7:1$ проходит последовательно через шестигранные огнеупорные плитки, служащие для равномерного распределения газового потока, потом слой термостойкого алюмохромового катализатора, а затем направляется в зону никелевого катализатора. Тонкий слой алюмохромового катализатора обеспечивает защиту никелевого катализатора от высоких температур, создаваемых в результате горения газа в свободном объеме. Максимально допустимая температура в зоне горения $1245\text{ }^\circ\text{C}$.

Конверсия остаточного метана осуществляется на никелевом катализаторе при температуре $990 - 1002\text{ }^\circ\text{C}$, давлении не более $3,434\text{ МПа}$ (35 кгс/см^2) и объемной скорости 3400 час^{-1} .

Конвертированный газ после конвертора метана, позиция 110, с температурой не более 1010 °С охлаждается в двух параллельно работающих котлах-утилизаторах первой ступени, позиция 111/А, Б, до температуры не более 482 °С, а затем в котле-утилизаторе второй ступени, позиция 112, до температуры 320 – 380 °С и направляется на конверсию окиси углерода. В котлах-утилизаторах I и II ступени за счет утилизации тепла конвертированного газа вырабатывается пар с давлением 10,01 – 10,7 МПа (102 – 109 кгс/см²).

3.6 Конверсия окиси углерода

Предварительная паровая каталитическая конверсия окиси углерода осуществляется в среднетемпературном конверторе окиси углерода радиального типа, позиция 114. В конверторе, позиции 114, на железохромовом катализаторе при температуре на выходе не более 450 °С, объемной скорости (по сухому газу) 1360 час⁻¹ объемном соотношении пар: газ - 0,57 : 1 происходит процесс паровой конверсии окиси углерода по реакции:



В результате конверсии остаточное содержание окиси углерода составляет не более 4,0 % объемных (в пересчете на сухой газ). Содержание окиси углерода в конвертированном газе контролируется на системе управления с помощью автоматического газоанализатора QIR 131. После среднетемпературного конвертора окиси углерода тепло конвертированного газа используется для получения насыщенного пара с давлением 10,01 – 10,7 МПа (102 – 109 кгс/см²) в котле утилизаторе, позиция 115. На байпасе котла-утилизатора, позиция 115, после заслонки TCV-111 установлен регулирующий клапан PCV-153 для сброса конвертированного газа на факельную установку в пусковой, остановочный период и при аварийных ситуациях. Давление газа перед котлом-утилизатором, позиция 115,

регистрируется прибором PIRC 153. Затем конвертированный газ охлаждается до температуры 190 – 240 °С в подогревателе, позиция 116, нагревая при этом очищенный от двуокиси углерода конвертированный газ перед метанированием от 40 – 97 °С до 280 – 320 °С, и подается в низкотемпературный конвертор окиси углерода полочного типа, позиция 117, который состоит из двух параллельно работающих аппаратов. Температура парогазовой смеси перед конвертором СО II-й ступени поддерживается постоянно в пределах 190 – 240 °С с помощью автоматического регулятора ТИС 111 перепуском конвертированного газа по байпасу мимо котла-утилизатора, позиция 115, и изменением температуры очищенного от СО₂ конвертированного газа на входе в подогреватель, позиция 116, перепуском газа через подогреватель, позиция 119, или по его байпасу при помощи заслонок HCV-110 и HCV-111. Допустимое содержание сернистых соединений в конвертированном газе перед низкотемпературным конвертором окиси углерода не более 0,2 мг/м³. Равномерная подача газа на каждый из аппаратов обеспечивается перераспределительными заслонками BFV-3/А, Б. В конверторе СО II-ой ступени на цинк медном катализаторе при объемной скорости по сухому газу на входе 2000 час⁻¹ происходит конверсия окиси углерода с водяным паром до содержания СО в конвертированном газе не более 0,65 % объемных (на сухой газ). В низкотемпературном конверторе окиси углерода возможно также образование в незначительном количестве метанола, формальдегида и муравьиной кислоты. Содержание окиси углерода в газе после низкотемпературного конвертора 117 контролируется на системе управления с помощью автоматического газоанализатора QIR 132. В схеме предусмотрена возможность подачи газа мимо конвертора 117 через байпасную линию. Этой линией пользуются при выводе (в период пуска) на нормальный технологический режим (НТР) блоков амДЭА очистки и аммиачно-холодильных установок. Сопротивление конверторов, позиция 114

и 117, измеряется перепадамерами PDIR 141, PDIR 142 и PDIR 143 соответственно. После низкотемпературного конвертора газ с температурой не более 260 °С и объемным соотношением пар : газ (0,41 : 1) направляется в кипятильникой аМДЭА раствора, позиция 304. Состав неочищенного конвертированного газа после НТК (в пересчете на сухой), в % объемных:

- CO₂ - не более 19;
- CO - не более 0,65;
- H₂ - не менее 59;
- CH₄ - 0,2-0,5;
- N₂ - 19-22;
- Ar - 0,2-0,3.

Конвертор окиси углерода I-ой ступени, позиция 114, радиального типа, конвертор окиси углерода II-ой ступени, позиция 117, полочный и состоит из двух параллельно работающих аппаратов.

3.7 Синтез аммиака

Свежая азотоводородная смесь с давлением не более 19,15 МПа (195,3 кгс/см²) и температурой не более 45 °С после компрессора, позиция 401, направляется в нижнюю часть конденсационной колонны, позиция 605, где барботируя, через слой жидкого аммиака, промывается от остатков влаги и кислородосодержащих примесей и смешивается с циркуляционным газом. Смесь свежего и циркуляционного газа, пройдя по трубкам теплообменника конденсационной колонны, направляется в межтрубное пространство выносного теплообменника позиция 602.

В межтрубном пространстве теплообменника смесь циркуляционного газа и очищенной азотоводородной смеси нагревается до температуры не более 159 °С теплом встречного газа, идущего по трубкам, и далее поступает двумя потоками в основную колонну синтеза, позиция 601, и

дополнительную, позиция 601А. В обеих колоннах синтеза при давлении 19,15 МПа (195,3 кгс/см²) и температуре 360 – 510 °С происходит экзотермическая реакция образования аммиака.

Прореагировавший циркуляционный газ выходящий из колонны синтеза, позиция 601А, соединяется с потоком прореагировавшего циркуляционного газа из основной колонны, позиция 601, и поступает в подогреватель питательной воды, позиция 603А.

После подогревателя воды газ с температурой 130-160 °С проходит трубное пространство выносного теплообменника, охлаждаясь до температуры 40 – 70 °С газом, идущим по межтрубному пространству, и поступает в аппараты воздушного охлаждения, где из газа конденсируется часть аммиака при температуре 15-43 °С. Сконденсировавшийся аммиак отделяется в сепараторе, позиция 621, а газовая смесь, содержащая около 11 – 13 % аммиака, поступает на всас циркуляционного колеса компрессора, где дожимается до давления не более 19,15 МПа (195,3 кгс/см²), компенсируя потери давления в системе после первичной конденсации продукционного аммиака.

После компрессора циркуляционный газ с температурой не более 55 °С поступает на вторичную конденсационную систему, состоящую из конденсационной колонны, позиция 605, и испарителей жидкого аммиака позиция 606А, Б. Газ подается сверху в конденсационную колонну, проходит межтрубное пространство теплообменника, охлаждаясь газом, идущим по трубкам до 14 – 20 °С. Далее газ поступает в испарители жидкого аммиака 606А, 606Б, где, проходя по U-образным трубкам высокого давления, охлаждается до температуры не более +3 °С за счет аммиака, кипящего в межтрубном пространстве испарителей при температуре не более минус 10 °С. Газообразный аммиак из межтрубного пространства испарителя, позиция 606А, направляется на абсорбционно-холодильную установку с температурой минус 10 °С, где он конденсируется и подается обратно в

испаритель, позиция 606А. Газообразный аммиак из межтрубного пространства испарителя, позиция 606"Б", с давлением 166,77 – 196,2 кПа (1,7 – 2,0 кгс/см²) поступает в аммиачно-холодильную станцию с центробежными компрессорами на три изотермы, блока 8. Из трубного пространства испарителей, позиция 606А, Б, смесь охлажденного циркуляционного газа и сконденсировавшегося аммиака поступает в сепарационную часть конденсационной колонны, позиция 605, где происходит отделение жидкого аммиака от газа. В сепарационной части конденсационной колонны свежая азотоводородная смесь смешивается с циркуляционным газом, проходит корзину с кольцами Рашига, где дополнительно сепарируется от капель жидкого аммиака. Далее газовая смесь поднимается по трубкам теплообменника, охлаждая циркуляционный газ, идущий в межтрубном пространстве, направляется в выносной теплообменник, позиция 602, и далее в колонну синтеза, позиция 601 и позиция 601А. Жидкий аммиак, отделившийся в конденсационной колонне, позиция 605, после дросселирования до давления 1,766 – 2,2 МПа (18 – 22,5 кгс/см²) направляется в сборник, позиция 610А или 610Б.

4 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Рассчитаем материальный баланс для производительности агрегата аммиака 1800 тонн аммиака сутки.

Приход.

Приход сухого газа:

$$n = 11314,9 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}}$$

Приход влаги:

$$n = 5077,3 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}}$$

Состав сухого газа:

- CH₄ = 0,46 %;
- CO = 2,64 %;
- CO₂ = 15,75 %;
- Ar = 0,26 %;
- H₂ = 59,78 %;
- N₂ = 21,11 %.

Рассчитаем количество моль и массу веществ в приходе по формуле 4 и формуле 5:

$$n \text{ вещества} = \frac{n \text{ сухого газа} * X \% \text{ вещества}}{100 \%}; \quad (4)$$

$$m \text{ вещества} = n \text{ вещества} * M \text{ вещества} . \quad (5)$$

Количество моль и масса CH₄:

$$n \text{ CH}_4 = \frac{11314,9 \text{ Кмоль} * 0,46 \%}{100 \%} = 52,05 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m \text{ CH}_4 = 52,05 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 16,04 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 834,88 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$$

Количество моль и масса CO:

$$n \text{ CO} = \frac{11314,9 \text{ Кмоль} * 2,64 \%}{100 \%} = 298,71 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{CO} = 298,71 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 28,01 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 8366,87 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$$

Количество моль и масса CO₂:

$$n_{CO_2} = \frac{11314,9 \text{ Кмоль} * 15,75 \%}{100 \%} = 1782,10 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{CO_2} = 1782,10 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 44,01 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 78430,22 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$$

Количество моль и масса Ar:

$$n_{Ar} = \frac{11314,9 \text{ Кмоль} * 0,26 \%}{100 \%} = 29,42 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{Ar} = 29,42 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 39,94 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 1175,03 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$$

Количество моль и масса H₂:

$$n_{H_2} = \frac{11314,9 \text{ Кмоль} * 59,78 \%}{100 \%} = 6764,05 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{H_2} = 6764,05 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 2,01 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 13595,74 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$$

Количество моль и масса N₂:

$$n_{N_2} = \frac{11314,9 \text{ Кмоль} * 21,11 \%}{100 \%} = 2388,58 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{N_2} = 2388,58 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 28,01 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 66904,13 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$$

Масса влаги:

$$m_{\text{влага}} = 5077,3 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 18,02 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 91534,15 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$$

Расход.

Расход сухого газа:

$$n = 11588,9 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}}$$

Расход влаги:

$$n = 4803,3 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}}$$

Состав сухого газа:

- CH₄ = 0,45 %;
- CO = 0,21 %;
- CO₂ = 17,75 %;
- Ar = 0,25 %;
- H₂ = 60,73 %;
- N₂ = 20,61 %.

Рассчитаем количество моль и массу веществ в расходе по формуле 4 и формуле 5:

Количество моль и масса CH₄:

$$n_{CH_4} = \frac{11588,9 \text{ Кмоль} * 0,45 \%}{100 \%} = 52,15 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{CH_4} = 52,15 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 16,04 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 836,49 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$$

Количество моль и масса CO:

$$n_{CO} = \frac{11588,9 \text{ Кмоль} * 0,21 \%}{100 \%} = 24,34 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{CO} = 24,34 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 28,01 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 681,76 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$$

Количество моль и масса CO₂:

$$n_{CO_2} = \frac{11588,9 \text{ Кмоль} * 17,75 \%}{100 \%} = 2057,03 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{CO_2} = 2057,03 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 44,01 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 90529,89 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$$

Количество моль и масса Ar:

$$n_{Ar} = \frac{11588,9 \text{ Кмоль} * 0,25 \%}{100 \%} = 28,97 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{Ar} = 28,97 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 39,94 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 1157,06 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$$

Количество моль и масса H₂:

$$n_{H_2} = \frac{11588,9 \text{ Кмоль} * 60,73 \%}{100 \%} = 7037,94 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{H_2} = 7037,94 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 2,01 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 14146,26 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$$

Количество моль и масса N₂:

$$n_{N_2} = \frac{11588,9 \text{ Кмоль} * 20,61 \%}{100 \%} = 2388,47 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{N_2} = 2388,47 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 28,01 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 66901,04 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$$

Масса влаги:

$$m_{\text{влага}} = 4803,3 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 18,02 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 86588,54 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$$

Таблица 3. Материальный баланс на мощность 1800 тонн/сутки.

№	Наим.	Приход		Расход	
		Кмоль/час	кг/час	Кмоль/час	кг/час
1	CH ₄	52,05	834,88	52,15	836,49
2	CO	298,71	8366,87	24,34	681,76
3	CO ₂	1782,10	78430,22	2057,03	90529,89
4	Ar	29,42	1175,03	28,97	1157,06
5	H ₂	6764,05	13595,74	7037,94	14146,26
6	N ₂	2388,58	66904,13	2388,47	66901,04
7	влага	5077,3	91534,15	4803,3	86588,54
8	∑сумма		260841,02		260841,04

Для того чтобы рассчитать материальный баланс на увеличенную производительность агрегата до 2300 тонн аммиака сутки аммиака, найдем коэффициент пересчета и произведем необходимые расчеты с его помощью.

Коэффициент пересчета:

$$a = \frac{2300}{1800} = 1,28.$$

Теперь пересчитаем материальный баланс:

Приход.

Приход сухого газа:

$$n = 11314,9 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 1,28 = 14483,07 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}}.$$

Приход влаги:

$$n = 5077,3 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 1,28 = 6498,94 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}}.$$

Состав сухого газа остается неизменным:

- CH₄ = 0,46 %;
- CO = 2,64 %;
- CO₂ = 15,75 %;
- Ar = 0,26 %;
- H₂ = 59,78 %;
- N₂ = 21,11 %.

Рассчитаем количество моль и массу веществ в приходе по формуле 4 и формуле 5:

Количество моль и масса CH₄:

$$n_{CH_4} = \frac{14483,07 \text{ Кмоль} * 0,46 \%}{100 \%} = 66,62 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$
$$m_{CH_4} = 66,62 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 16,04 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 1068,58 \frac{\text{кг}}{\text{час}}.$$

Количество моль и масса CO:

$$n_{CO} = \frac{14483,07 \text{ Кмоль} * 2,64 \%}{100 \%} = 382,35 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{CO} = 382,35 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 28,01 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 10709,62 \frac{\text{кг}}{\text{час}}.$$

Количество моль и масса CO₂:

$$n_{CO_2} = \frac{14483,07 \text{ Кмоль} * 15,75 \%}{100 \%} = 2281,08 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{CO_2} = 2281,08 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 44,01 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 100390,33 \frac{\text{кг}}{\text{час}}.$$

Количество моль и масса Ar:

$$n_{Ar} = \frac{14483,07 \text{ Кмоль} * 0,26 \%}{100 \%} = 37,66 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{Ar} = 37,66 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 39,94 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 1504,14 \frac{\text{кг}}{\text{час}}.$$

Количество моль и масса H₂:

$$n_{H_2} = \frac{14483,07 \text{ Кмоль} * 59,78 \%}{100 \%} = 8657,98 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{H_2} = 8657,98 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 2,01 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 17402,54 \frac{\text{кг}}{\text{час}}.$$

Количество моль и масса N₂:

$$n_{N_2} = \frac{14483,07 \text{ Кмоль} * 21,11 \%}{100 \%} = 3057,38 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{N_2} = 3057,38 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 28,01 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 85637,21 \frac{\text{кг}}{\text{час}}.$$

Масса влаги:

$$m_{\text{влага}} = 6498,94 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 18,02 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 117164,06 \frac{\text{кг}}{\text{час}}.$$

Расход.

Расход сухого газа:

$$n = 11588,9 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 1,28 = 14833,79 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}}.$$

Расход влаги:

$$n = 4803,3 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 1,28 = 6148,22 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}}.$$

Состав сухого газа остается неизменным:

- CH₄ = 0,45 %;
- CO = 0,21 %;
- CO₂ = 17,75 %;
- Ar = 0,25 %;
- H₂ = 60,73 %;
- N₂ = 20,61 %.

Рассчитаем количество моль и массу веществ в расходе по формуле 4 и формуле 5:

количество моль и масса CH₄:

$$n \text{ CH}_4 = \frac{14833,79 \text{ Кмоль} * 0,45 \%}{100 \%} = 66,75 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m \text{ CH}_4 = 66,75 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 16,04 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 1070,67 \frac{\text{кг}}{\text{час}}.$$

Количество моль и масса CO:

$$n \text{ CO} = \frac{14833,79 \text{ Кмоль} * 0,21 \%}{100 \%} = 31,15 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m \text{ CO} = 31,15 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 28,01 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 872,51 \frac{\text{кг}}{\text{час}}.$$

Количество моль и масса CO₂:

$$n \text{ CO}_2 = \frac{14833,79 \text{ Кмоль} * 17,75 \%}{100 \%} = 2633,00 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m \text{ CO}_2 = 2633,00 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 44,01 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 115878,33 \frac{\text{кг}}{\text{час}}.$$

Количество моль и масса Ar:

$$n_{Ar} = \frac{14833,79 \text{ Кмоль} * 0,25 \%}{100 \%} = 37,08 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{Ar} = 37,08 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 39,94 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 1480,98 \frac{\text{кг}}{\text{час}}.$$

Количество моль и масса H₂:

$$n_{H_2} = \frac{14833,79 \text{ Кмоль} * 60,73 \%}{100 \%} = 9008,56 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{H_2} = 9008,56 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 2,01 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 18107,21 \frac{\text{кг}}{\text{час}}.$$

Количество моль и масса N₂:

$$n_{N_2} = \frac{14833,79 \text{ Кмоль} * 20,61 \%}{100 \%} = 3057,24 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}};$$

$$m_{N_2} = 3057,24 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 28,01 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 85633,29 \frac{\text{кг}}{\text{час}}.$$

Масса влаги:

$$m_{\text{влага}} = 6148,22 \frac{\text{Кмоль}}{\text{час}} * 18,02 \frac{\text{кг}}{\text{Кмоль}} = 110833,53 \frac{\text{кг}}{\text{час}}.$$

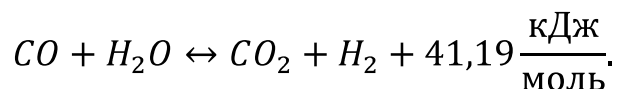
Таблица 4. Материальный баланс на мощность 2300 тонн/сутки.

№	Наим.	Приход		Расход	
		кмоль/час	кг/час	кмоль/час	кг/час
1	CH ₄	66,62	1068,58	66,75	1070,67
2	CO	382,35	10709,62	31,15	872,51
3	CO ₂	2281,08	100390,33	2633,00	115878,33
4	Ar	37,66	1504,14	37,08	1480,98
5	H ₂	8657,98	17402,54	9008,56	18107,21
6	N ₂	3057,38	84637,21	3057,24	85633,29
7	влага	6498,94	117164,06	6148,22	110833,53
8	Σ		333876,48		333876,52

Тепловой баланс.

В данном участке процесса протекает реакция между CO и H₂O по следующей схеме:

Схема 11



Для расчета теплового баланса рассчитаем теплоту входа ($Q_{\text{входа}}$) и теплоту выхода ($Q_{\text{выхода}}$) реакции.

Определим $Q_{\text{входа}}$ по формуле 6:

$$Q_{\text{входа}} = Q_{\text{реакции}} + Q_{\text{реагентов}} \quad (6)$$

Реакция является обратимой и протекает с выделением тепла, без изменения числа газовых молей, рассчитаем тепло реакции по формуле 7:

$$Q_{\text{реакции}} = n_{CO} * \Delta H_{\text{образования}} \quad (7)$$

$$Q_{\text{реакции}} = 351,2 \text{ кмоль} * 41190 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль}} = 14465928 \text{ кДж.}$$

Посчитаем $Q_{\text{реагентов}}$, для этого найдем Q_{ϕ} каждого из реагирующих веществ и веществ присутствующих в зоне реакции по формуле 8:

$$Q_X = C_p * n * m * t_{\text{входа}} \quad (8)$$

Найдем удельную теплоемкость веществ при температуре $t = 209 \text{ }^\circ\text{C}$ по формуле 9 и формуле 10 [50]:

$$C_p^0 = a + bT + \frac{c}{T^2}; \quad (9)$$

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3; \quad (10)$$

a, b, c, d – коэффициенты из таблицы [50].

$$C_p^0 \text{ H}_2\text{O} = 30,00 + 10,71 * 10^{-3} * T + \frac{0,33 * 10^5}{T^2};$$

$$C_p^0 \text{ H}_2\text{O} = 30,00 + 10,71 * 10^{-3} * 482 + \frac{0,33 * 10^5}{482^2} = 35,30 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} * \text{град}};$$

$$C_p^0 \text{ CO} = 28,41 + 4,10 * 10^{-3} * T - \frac{0,46 * 10^5}{T^2};$$

$$C_p^0 \text{ CO} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} \cdot 482 - \frac{0,46 \cdot 10^5}{482^2} = 30,19 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}};$$

$$C_p^0 \text{ CH}_4 = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,117 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 7,20 \cdot 10^{-9} \cdot T^3;$$

$$C_p^0 \text{ CH}_4 = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} \cdot 482 + 1,117 \cdot 10^{-6} \cdot 482^2 - 7,20 \cdot 10^{-9} \cdot 482^3 = 46,04 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}};$$

$$C_p^0 \text{ CO}_2 = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{8,53 \cdot 10^5}{T^2};$$

$$C_p^0 \text{ CO}_2 = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot 482 - \frac{8,53 \cdot 10^5}{482^2} = 44,81 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}};$$

$$C_p^0 \text{ Ar} = 20,79 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}};$$

$$C_p^0 \text{ H}_2 = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{0,502 \cdot 10^5}{T^2};$$

$$C_p^0 \text{ H}_2 = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 482 + \frac{0,502 \cdot 10^5}{482^2} = 29,07 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}};$$

$$C_p^0 \text{ N}_2 = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot T;$$

$$C_p^0 \text{ N}_2 = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot 482 = 29,93 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}.$$

Q_ϕ каждого из реагирующих веществ и веществ присутствующих в зоне реакции:

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 35,30 \cdot 6498,94 \cdot 209 = 47952662,80 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{CO}} = 30,19 \cdot 382,35 \cdot 209 = 2412357,80 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{CH}_4} = 46,04 \cdot 66,62 \cdot 209 = 640985,92 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{CO}_2} = 44,81 \cdot 2281,08 \cdot 209 = 21362022,22 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{Ar}} = 20,79 \cdot 37,66 \cdot 209 = 163636,84 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{H}_2} = 29,07 \cdot 8657,98 \cdot 209 = 52597254,47 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{N}_2} = 29,93 \cdot 3057,38 \cdot 209 = 19123765,10 \text{ кДж}.$$

Найдем $Q_{\text{выхода}}$:

$$Q_{\text{выхода}} = 14465928 + 47952662,80 + 2412357,80 + 640985,92 + \\ 21362022,22 + 163636,84 + 52597254,47 + 19123765,10 = \\ 158719313,15 \text{ кДж.}$$

Определим $Q_{\text{выхода}}$ по формуле 11:

$$Q_{\text{выхода}} = Q_{\text{продуктов реакции}} \quad (11)$$

$Q_{\text{продуктов реакции}}$ равняется сумме Q_{ϕ} продуктов реакции и веществ, находившихся в зоне реакции.

Найдем Q_{ϕ} каждого из продуктов реакции и веществ присутствующих в зоне реакции по формуле 8.

Найдем удельную теплоемкость веществ при температуре $t = 228^{\circ}\text{C}$ по формуле и формуле 10[50]:

$$C_p^0 \text{ H}_2\text{O} = 30,00 + 10,71 * 10^{-3} * T + \frac{0,33 * 10^5}{T^2};$$

$$C_p^0 \text{ H}_2\text{O} = 30,00 + 10,71 * 10^{-3} * 501 + \frac{0,33 * 10^5}{501^2} = 35,50 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} * \text{град}};$$

$$C_p^0 \text{ CO} = 28,41 + 4,10 * 10^{-3} * T - \frac{0,46 * 10^5}{T^2};$$

$$C_p^0 \text{ CO} = 28,41 + 4,10 * 10^{-3} * 501 - \frac{0,46 * 10^5}{501^2} = 30,28 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} * \text{град}};$$

$$C_p^0 \text{ CH}_4 = 17,45 + 60,46 * 10^{-3} * T + 1,117 * 10^{-6} * T^2 - 7,20 * 10^{-9} * T^3;$$

$$C_p^0 \text{ CH}_4 = 17,45 + 60,46 * 10^{-3} * 501 + 1,117 * 10^{-6} * 501^2 - 7,20 * 10^{-9} \\ * 501^3 = 47,12 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} * \text{град}};$$

$$C_p^0 \text{ CO}_2 = 44,14 + 9,04 * 10^{-3} * T - \frac{8,53 * 10^5}{T^2};$$

$$C_p^0 \text{ CO}_2 = 44,14 + 9,04 * 10^{-3} * 501 - \frac{8,53 * 10^5}{501^2} = 45,27 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} * \text{град}};$$

$$C_p^0 \text{ Ar} = 20,79 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} * \text{град}};$$

$$C_p^0 \text{ H}_2 = 27,28 + 3,26 * 10^{-3} * T + \frac{0,502 * 10^5}{T^2};$$

$$C_p^0 \text{ H}_2 = 27,28 + 3,26 * 10^{-3} * 501 + \frac{0,502 * 10^5}{501^2} = 29,11 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} * \text{град}};$$

$$C_p^0 \text{ N}_2 = 27,87 + 4,27 * 10^{-3} * T;$$

$$C_p^0 \text{ N}_2 = 27,87 + 4,27 * 10^{-3} * 501 = 30,01 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} * \text{град}}.$$

Q_ϕ каждого из реагирующих веществ и веществ присутствующих в зоне реакции:

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 35,50 * 6148,22 * 228 = 49759487,30 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{CO}} = 30,28 * 31,15 * 228 = 215061,72 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{CH}_4} = 47,12 * 66,75 * 228 = 717043,19 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{CO}_2} = 45,27 * 2633,00 * 228 = 27177267,80 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{Ar}} = 20,79 * 37,08 * 228 = 175763,65 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{H}_2} = 29,11 * 9008,56 * 228 = 59796695,26 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{N}_2} = 30,01 * 3057,24 * 228 = 20917795,06 \text{ кДж}.$$

Найдем $Q_{\text{выхода}}$:

$$Q_{\text{выхода}} = 49759487,30 + 215061,72 + 717043,19 + 27177267,80 + 175763,65 + 59796695,26 + 20917795,06 = 153683325,82 \text{ кДж}.$$

Переведем полученные данные кВт и представим их в таблице 3 и таблице 4.

Таблица 5. Тепловой баланс в кДж.

№	Наименование	Приход	Наименование	Расход
		кДж		кДж
1	$Q_{\text{реакции}}$	14465928	$Q_{\text{продуктов}}$	153683325,82
2	$Q_{\text{реагентов}}$	144253385,15	$Q_{\text{потерь}}$	5035987,33
3	\sum Сумма	158719313,15	\sum Сумма	158719313,15

Таблица 6. Тепловой баланс в кВт.

№	Наименование	Приход	Наименование	Расход
		кВт		кВт
1	Q _{реакции}	4018313,33	Q _{продуктов}	42689812,73
2	Q _{реагентов}	40070384,76	Q _{потерь}	1398885,36
3	∑ Сумма	44088698,09	∑ Сумма	44088698,09

Потери в ректорах не превышают 3%.

Расчет катализатора для увеличенной мощности.

Узнаем объемную скорость подачи сырья при производительности 1800 тонн аммиака в сутки по формуле 12:

$$V_0 = \frac{V_C}{V_k}, \quad (12)$$

V_k - объем катализатора [м^3];

V_C - скорость подачи сырья [$\text{м}^3/\text{ч}$];

V_0 - объемная скорость [ч^{-1}].

Объем катализатора из спецификации оборудования:

$$V_k = 91 \text{ м}^3.$$

Скорость подачи сырья посчитаем исходя из материального баланса.

Общее количество [кмоль] входящих газов:

$$n_C = 16392,20 \frac{\text{кмоль}}{\text{час}}$$

Переведем из [кмоль/час] в [$\text{м}^3/\text{час}$], для этого умножим количество [кмоль] входящих газов на молярный объем [$\text{м}^3/\text{кмоль}$], в результате чего получим объем подаваемого газа в час при нормальных условиях:

$$V_{\text{н.у.}} = 16392,20 \frac{\text{кмоль}}{\text{час}} * 22,40 \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}} = 367185,28 \frac{\text{м}^3}{\text{час}}$$

Переведем объемную скорость газа в час из нормальных условий в реальные условия в реакторе, при помощи универсального газового закона формула 13 [51]:

$$\frac{P_{н.у.} * V_{н.у.}}{T_{н.у.}} = \frac{P * V_C}{T}, \quad (13)$$

$$V_{н.у.} = 367185,28 \frac{\text{м}^3}{\text{час}};$$

$P_{н.у.} = 760 \text{ мм. рт. ст.} = 1 \text{ кгс/см}^2$ – давление при нормальных условиях;

$T_{н.у.} = 273 \text{ К}$ – температура при нормальных условиях;

$P = 31,6 \text{ кгс/см}^2$ – давление в зоне реакции;

$T = 482 \text{ К}$ – температура в зоне реакции.

$$V_C = \frac{P_{н.у.} * V_{н.у.} * T}{P * T_{н.у.}} = \frac{1 * 367185,28 * 482}{31,6 * 273} = 20515,52 \frac{\text{м}^3}{\text{час}};$$

$$V_0 = \frac{20515,52 \text{ м}^3/\text{час}}{91 \text{ м}^3} = 225,45 \text{ час}^{-1}.$$

Скорость подачи сырья при увеличенной мощности посчитаем исходя из материального баланса. Общее количество [кмоль] входящих газов:

$$n_C = 20982,01 \frac{\text{кмоль}}{\text{час}}.$$

Переведем из [кмоль/час] в [м³/час], для этого умножим количество [кмоль] входящих газов на молярный объем [м³/кмоль]:

$$V_{н.у.} = 20982,01 \frac{\text{кмоль}}{\text{час}} * 22,40 \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}} = 469997,02 \frac{\text{м}^3}{\text{час}}.$$

Переведем объемную скорость газа в час из нормальных условий в реальные условия в реакторе, при помощи универсального газового закона [51]:

$$V_{н.у.} = 469997,02 \frac{\text{м}^3}{\text{час}};$$

$P_{н.у.} = 760 \text{ мм. рт. ст.} = 1 \text{ кгс/см}^2$ – давление при нормальных условиях;

$T_{н.у.} = 273 \text{ К}$ – температура при нормальных условиях;

$P = 31,6 \text{ кгс/см}^2$ – давление в зоне реакции;

$T = 482 \text{ К}$ – температура в зоне реакции.

$$V_C = \frac{P_{н.у.} * V_{н.у.} * T}{P * T_{н.у.}} = \frac{1 * 469997,02 * 482}{31,6 * 273} = 26259,86 \frac{\text{м}^3}{\text{час}}.$$

Рассчитаем объем катализатора для увеличенной мощности по формуле [52]:

$$V_k = \frac{Q_c}{V_0} = \frac{26259,86 \text{ м}^3/\text{час}}{225,45 \text{ час}^{-1}} = 116,48 \text{ м}^3.$$

Посчитаем на сколько нужно увеличить объем катализатора для того, чтобы обеспечить данную производительность производства:

$$V_k = 116,48 \text{ м}^3 - 91 \text{ м}^3 = 25,48 \text{ м}^3.$$

Сравним характеристики аппаратов и выясним, можно ли аппарат сероочистки переделать в аппарат низкотемпературной конверсии СО.

Аппарат низкотемпературной конверсии СО выполнен в основном из материала: 12ХМ, 15ХМ, 09Г2С. Материал колец Рашига - сталь ОХІЗ.

Техническая характеристика аппарата (базовый).

Вертикальный сварной аппарат полочного типа, состоящий из двух корзин, заполненных цинк-хром-медным катализатором и насадкой из колец Рашига 25x25x2 мм. Рабочее давление 3,139 МПа (32 кгс/см²). Расчетное давление 3,63 МПа (37 кгс/см²). Рабочая температура не более 260 °С. Расчетная температура 300 °С. Рабочая среда – конвертированный газ. Геометрический объем 180000 литров (180 м³). Диаметр 3920x60 мм. Высота 23700 мм. Объем катализатора 91 м³. Объем насадки 5,6 м³.

Аппарат сероочистной для поглощения сернистых соединений состоит из нескольких видов сплавов, обечайка 12ХМ, днище 13CrMo44, штуцера и фланцы 15ХМ.

Техническая характеристика аппарата (проектный).

Вертикальный сварной сосуд, заполненный поглотителем серы (окись цинка) и насадкой из стальных нержавеющей колец 25x25x0,8 мм. Расчетное давление 4,4145 МПа (45 кгс/см²). Рабочее давление 4,4145 МПа (45 кгс/см²). Расчетная температура 420 °С. Рабочая температура 390 °С. Рабочая среда – природный газ и азотоводородная смесь. Емкость 100 м³. Рабочий объем поглотителя 54,6 м³ (на 1 аппарат). Объем поглотителя 61 м³ (на 1

аппарат). Объем колец Рашига $1,6 \text{ м}^3$ (на 1 аппарат). Габариты: Диаметр $3340 \times 70 \text{ мм}$, высота 15000 мм .

Из приведенных данных можно отметить, что аппарат сероочистки имеет бóльший запас по максимальному давлению и максимальной температуре, а также, что объем катализатора, который можно поместить в него, превышает необходимый расчётный объем для повышенной производительности производства синтетического аммиака немногим более чем в 2 раза.

По результатам приведенных расчетов показано, что объем газовой смеси при увеличении производительности, увеличится на:

$$V_c = 26259,86 \frac{\text{м}^3}{\text{час}} - 20515,52 \frac{\text{м}^3}{\text{час}} = 5744,34 \frac{\text{м}^3}{\text{час}}$$

Также рассчитан объем дополнительного катализатора, который необходим для производительности 2300 тонн аммиака сутки:

$$V_k = 116,48 \text{ м}^3 - 91 \text{ м}^3 = 25,48 \text{ м}^3.$$

Таким образом можно сделать вывод, что адаптировать аппарат сероочистки в аппарат низкотемпературной конверсии СО является вполне выполнимым и актуальным решением. Однако исключение аппарата сероочистки из технологической схемы может вызвать производственные риски в случае поступления в качестве сырья плохо очищенного от сернистых соединений природного газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- произведен расчет материального и теплового баланса блока низкотемпературной конверсии СО, на увеличенную мощность производства.
- переоборудование аппарата сероочистки в аппарат низкотемпературной конверсии СО, исходя из проведенных расчетов является актуальным и выполнимым решением.
- аппарат сероочистки сможет принять на себя долю, на которую увеличили мощность агрегата, так как имеет подходящее строение, стойкость и внутренний объем, необходимый для нового катализатора.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) Карапетьянц М. Х. Общая и неорганическая химия // Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Москва «Химия» 1994 г. – 514 стр.
- 2) Семенов В. П. Производство аммиака // Под редакцией Семенова В. П., Киселева Г. Ф., Орлова А. А. - Химия, 1985 г. – 318 стр.
- 3) Мельников Е. Я. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Синтез аммиака // М.: Химия 1986 г. – 415 стр.
- 4) Воробьев Н. И. Технология связанного азота и азотных удобрений // Минск 2011 г. – 215 стр.
- 5) Кузнецов Л.Д., Дмитренко Л.М., Рабина П.Д., Соколинский Ю.А. Синтез аммиака. – М.: Химия, 1982 г. – 686 стр.
- 6) Ахметов Н. С.: Общая и неорганическая химия // Высшая школа, 2001.
- 7) Аммиак. Вопросы технологии // И. М. Демиденко и др. – Донецк: ГИК «Новая печать»: ООО «Лебедь», 2001.
- 8) . Атрощенко, В. И. Технология связанного азота // В. И. Атрощенко. – Киев: Вища школа, 1985 г.
- 9) М. Х. Сосна, О. Н. Косым: Основные тенденции в развитии технологии производства аммиака. // Журнал «НефтеГазоХимия» 2017 год, 6 с.
- 10) Львов М. Д.: Болотный газ или метан // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: в 86 т. (82 т. и 4 доп.). – СПб., 1890 - 1907.
- 11) Трифонов Д. Н., Трифонов В. Д.: «Как были открыты химические элементы» - М.: Просвещение, 1980
- 12) Аммиак // Википедия. [2019—2019]. Дата обновления: 16.04.2019. URL:<https://ru.wikipedia.org/?oldid=99260007>
- 13) Вадецкий Ю. В. Большая энциклопедия Нефти и Газа // Термический крекинг – метана. // Москва – 2003 г.- 456 стр.
- 14) Гелетуха Г.Г., Железная Т.А.: Обзор технологий газификации биомассы // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1998 г. – 585 с.

- 15) Simell P., Kurkela E., Haavisto I. et al. Novel small scale gasification process for CHP – green power by lower cost and lower emissions. Proc. of Second World Biomass Conference, Italy, pp. 1749-1752.
- 16) Staiger, L. Wiese, R. Berger, K.R.G. Hein. Investigation of existing gasifier and gas cleaning technologies with an online tar measuring system. Proc. of Second World Biomass Conference, 10-14 May 2004, Rome, Italy, pp. 789-792.
- 17) F. Foch, K.P.B. Thomsen, N. Houbak, U. Henriksen. The Pinch-method applied on a biomass gasifier system. Proc. of ECOS 2000 Conference, 5-7 July 2000, Enschede, The Netherlands.
- 18) Nitrogen Statistics and Information / listserv. usgs. Gov mailman listinfo usgs-mineralsnitrogen.
- 19) Постоянный технологический регламент ТР-11-1 производства аммиака АМ-70 цеха №11 // ПАО «КуйбышевАзот» // В. И. Герасименко // 2013 г.
- 20) Фирма CASALE. // Аммиачные абсорбционные холодильные установки.
- 21) Фирма CASALE. // CASALE-ARVOS котлы утилизаторы вторичного риформинга.
- 22) Horiuti J, Polanyi M. Trans. Farad. Soc. 30: 1164, 1999.
- 23) Spencer ND, Schoonmaker RC, Somorjai GA. J. Catal. 74(1): 129, 1982.
- 24) Horiuti J, J. Res. Inst. Catalysis. Hokkaido Univ. 1: 8, 1948.
- 25) Liu HZ, Li XN. Chinese Journal of Catalysis. 26(1): 79–86, 2005.
- 26) Takeshita T, Wallace WE, Craig RS. J. Catal. 44(2): 236, 1976.
- 27) Jacobsen CJH, Blosen M, Seichst J, et al., Preparation Method of Ammonia and Ammonia Synthesis Catalyst. CN 1266815A. 2000.
- 28) Liu ZQ. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis, 1: 76–78, 1998.

- 29) Shen J (Editor in Chief), Zhu SY, Fen XT (Associate Editor). Committee of Board of Fertilizer Technology. Ammonia Synthesis, Beijing: Chemical Engineering Press, 2001
- 30) Hidai M, Mizobe Y. Chem. Rev. 95: 1115–1133, 1995
- 31) Shi, QZ, Gao YC, Tang ZX, et al. Chemistry of University, 12(5): 1–5, 1997
- 32) Chatt J, Pearman AJ, Richards RL. Nature, 235: 39–40, 1975.
- 33) Huruyanagai, Kichihaneshou. Denki Kagaku. 57(3): 261–262, 1989.
- 34) Yiokari CG, Pitselis GE, Polydoros DG, et al. J. Phys. Chem. A 104(46): 10600–10602, 2000.
- 35) Research Group of Nitrogen fixation at Department of Chemistry at Xiameng University. Science in China, 5: 479, 1976.
- 36) Research Group of Catalysis at Fujian Institute of Research on Structure of Material. CAS. Science Bulletin, 12: 540, 1975.
- 37) Research Group of Nitrogen fixation at Department of Chemistry at Jilin University. Science in China, 1: 28, 1974.
- 38) Sargent & Lundy LLC Consulting Group. Assessment of parabolic trough and power solar technology cost and performance forecasts, October 2003, National Renewable Energy Laboratory, US.
- 39) Ming EZ, Zhang LX (Editor in Chief). Development of Industrial Chain of BiodieselRefining Plant of Biodiesel, Beijing: China Petrochemical Press, 2006.
- 40) Pelizzetti E, Schiavello M (eds.) Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
- 41) Kalyansundaram K, Gratzel M, Pelizzetti E. Coord. Chem. Rev. 69: 1986.
- 42) Gilbert A, Baggott J. Essentials of Molecular Photochemistry. Boca, Raton: CRC Press, 1991.

- 43) М. Х. Сосна Основные тенденции в развитии технологии производства аммиака // М. Х. Сосна, О. Н Касым // НефтеГазоХимия – 2017 г. Стр 17- 21.
- 44) Jacobsen CJH, Dahl S, Clausen BS, et al. J. Am. Chem. Soc. 123(34): 8404–8405, 2001.
- 45) Ertl G. J. Vac. Sci. Technol. A. 1: 1247–1253, 1983
- 46) Патент РФ № 2184702, 04.12.2002. // Еськов Д.Н., Чехов О.С., Семагин А.Н. // Способ получения аммиака // Московский государственный университет инженерной экологии.
- 47) Патент РФ № 2480410, 04.11.2013. // Долгов Виктор Васильевич, Марик Юрий Александрович, Семагин Александр Николаевич // Способ получения аммиака // Открытое акционерное общество "Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я.В. Самойлова (ОАО "НИУИФ").
- 48) Патент РФ № 2505482, 27.01.2014. // СТАЛЬ Хенрик Отто (DK), ХАН Пат А. (DK) // Способ получения аммиака и пароперегреватель // ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK).
- 49) Патент РФ № 2478564, 10.04.2012. // ФИЛИППИ Эрманно (CH), БАДАНО Марко (CH), СКИННЕР Джеффри Фредерик (GB) // Способ получения синтез газа для синтеза аммиака // AMMONIA CASALE S.A. (CH).
- 50) Мищенко К. П. Краткий справочник физико-химических величин // К. П. Мищенко, А. А. Равделя, Л: Химия, 1974 г. – 200 стр.
- 51) Газовый закон Бойля — Мариотта // Википедия. [2019—2019].
Дата обновления: 21.01.2019. URL:
<https://ru.wikipedia.org/?oldid=97615029> (дата обращения: 21.01.2019).
- 52) Дытнерский Ю. И. Основные процессы и аппараты в химической технологии // Ю. И. Дытнерский, В. П. Брыков, Г. С. Борисов и др.- Москва «Химия», 1991 г. – 493 стр.