

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.04.01 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки)

Рационально использование природных и сырьевых ресурсов в химической
технологии и нефтехимии

(направленность (профиль))

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему Оптимизация технологического процесса получения аммиака

Студент

Д.А. Сухов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.т.н., П.А. Мельников

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

Консультанты

к.х.н., П.А. Глухов

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

Тольятти 2021

Содержание

| | |
|---|----|
| Введение..... | 3 |
| 1 Аналитический обзор по теме исследования | 5 |
| 1.1 Основные характеристики и область применения аммиака..... | 5 |
| 1.2 Физико-химические основы процесса синтеза аммиака..... | 7 |
| 1.3 Развитие производства аммиака в мире..... | 9 |
| 1.4 Мировые тенденции в области производства аммиака..... | 12 |
| 1.5 Развитие промышленности аммиака в России..... | 26 |
| 2 Описание базового варианта производства аммиака | 28 |
| 2.1 Метод производства..... | 28 |
| 2.1 Характеристика производимой продукции..... | 33 |
| 2.3 Область применения аммиака..... | 36 |
| 3 Технологическое предложение..... | 38 |
| 3.1 Контур синтеза и колонна синтеза аммиака..... | 38 |
| 3.2 Анализ и подбор катализатора синтеза аммиака | 47 |
| 3.3 Анализ и подбор аппаратов воздушного охлаждения..... | 53 |
| 4 Расчет основных параметров технологического процесса | 56 |
| 4.1 Материальный баланс базового варианта и исходные данные | 56 |
| 4.2 Материальный и тепловой балансы проектного варианта | 62 |
| 4.2.1 Материальный баланс проектного варианта..... | 62 |
| 4.2.2 Тепловой баланс проектного варианта..... | 65 |
| 4.3. Расчет дополнительной колонны синтеза аммиака..... | 69 |
| 5 Экономическая эффективность проекта..... | 77 |
| Заключение | 79 |
| Список используемой литературы и используемых источников..... | 80 |
| Приложение А Принципиальная технологическая схема базового варианта | 84 |
| Приложение Б Принципиальная технологическая схема проектного варианта | 84 |

Введение

Атомы азота необходимы для функционирования биологических молекул, при этом являются важной составляющей удобрений и медицинских препаратов. Связи азота также находят небиологическое применение в красителях, взрывчатых веществах и смолах. Синтез всех этих материалов требует наличия аммиака в качестве активированного азота, который играет роль «строительного блока». Таким образом, знание различных методов получения аммиака имеет фундаментальное значение для химии. Синтез Хабера-Босха был первой гетерогенной каталитической системой, используемой в химической промышленности, и используется до сих пор. Понимание механизма и перевода знания в техническое совершенство стало фундаментальным критерием научного развития в катализных исследованиях.

Необходимость получения аммиака в промышленных количествах стала остро возникать в конце XIX века, когда стали истощаться месторождения чилийской селитры, из которой в основном получали азотные соединения. Именно аммиак стал самым важным компонентом для производства различных химических соединений, которые оказали огромное влияние на разные стороны жизни человека: от военного дела, до сельского хозяйства.

Производство аммиака для России является важным стратегическим направлением. Основные производства, к которым относится синтез аммиака являются своего рода базой, которая ведет за собой все другие связанные с ним производства и в первую очередь – производство удобрений.

Внутренний рынок России сегодня нуждается в увеличении объемов выпуска аммиака для производства удобрений.

Цель работы – увеличение удельной производительности агрегата синтеза аммиака АМ70 с 1800 до 2100 тонн в сутки.

Для достижения поставленной цели в данной работе решаются следующие задачи:

- произвести аналитический обзор по теме исследование;

- разработать изменения в принципиальной технологической схеме синтеза аммиака;
- подобрать и рассчитать дополнительную колонну синтеза аммиака;
- осуществить подбор катализатора, обеспечивающего высокую конверсию синтез-газа в аммиак;
- произвести анализ и подбор аппаратов воздушного охлаждения;
- выполнить необходимые технологические расчеты;
- произвести экономическое обоснование реализации проекта.

В работе использовался комплексный подход к вопросу совершенствования технологического процесса получения аммиака. При проведении исследований использовались теоретические положения неорганической химии, процессов и аппаратов химических производств, химической технологии, методов проектирования и конструирования аппаратов и машин химических производств и пакета прикладных методик с использованием методов математической статистики, а также современных физико-химических методов исследования. Теоретические исследования и анализ экспериментальных данных проводились на вычислительной технике с применением программы для инженерно-математических вычислений Mathcad и MS Excel.

1 Аналитический обзор по теме исследования

1.1 Основные характеристики и область применения аммиака

Аммиак (нитрид водорода) – химическое соединение азота и водорода с формулой NH_3 . Аммиак при нормальных условиях (температуре 20°C и атмосферном давлении 760 мм рт. ст.) находится в газообразном состоянии. Смесь аммиака с воздухом взрывоопасна. Аммиачно-воздушная смесь по взрывоопасности относится к категории ПА и группе Т1. Газообразный аммиак относится к горючим газам. Температура самовоспламенения 630°C . Минимальная энергия зажигания 680 МДж. Концентрационные пределы распространения пламени – 15,0-33,6 объемные доли, %; 107-240 г/м³. Наиболее легковоспламеняемая концентрация 24,5% (≈ 80 г/м³). Сжиженный безводный аммиак относится к трудногорючим веществам. Плотность аммиака почти вдвое меньше, чем у воздуха, ПДК 20 мг/м³ – IV класс опасности (малоопасные вещества) по ГОСТ 12.1.007. Растворимость в воде чрезвычайно велика – около 1200 объёмов (при 0 С) или 700 объёмов (при 20 С) в объёме воды. В холодильной технике носит название R717, где R – Refrigerant (хладагент), 7 – тип хладагента (неорганическое соединение), 17 – молекулярная масса [13].

По объемам производства аммиак занимает одно из первых мест; ежегодно во всем мире получают около 180 миллионов тонн этого соединения. Аммиак выпускается в жидком виде или в виде водного раствора – аммиачной воды, которая обычно содержит 25% NH_3 . Огромные количества аммиака далее используются для получения азотной кислоты, которая идет на производство удобрений и множества других продуктов. Аммиачную воду применяют также непосредственно в виде удобрения, а иногда поля поливают из цистерн непосредственно жидким аммиаком. Из аммиака получают различные соли аммония, мочевины, уротропин. Его применяют также в качестве дешевого хладагента в промышленных холодильных установках.

Аммиак используется также для получения синтетических волокон, например, нейлона и капрона. В легкой промышленности он используется при очистке и крашении хлопка, шерсти и шелка. В нефтехимической промышленности аммиак используют для нейтрализации кислотных отходов, а в производстве природного каучука аммиак помогает сохранить латекс в процессе его перевозки от плантации до завода. Аммиак используется также при производстве соды по методу Сольве. В сталелитейной промышленности аммиак используют для азотирования – насыщения поверхностных слоев стали азотом, что значительно увеличивает ее твердость.

В хирургической практике раствор применяется в качестве средства для дезинфекции. Кроме того, примочки с раствором аммиака используются для нейтрализации токсинов при укусах насекомых и змей. Благодаря раздражающему действию аммиак в виде водного раствора (нашатырный спирт) широко распространен как в медицинских учреждениях, так и в быту. Он раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей, что способствует выведению человека из обморочного состояния, возбуждая его дыхательный центр. Однако при вдыхании аммиак может вызвать сильное слезотечение, кашель, потерю зрения, покраснение кожи и зуд, боль в глазах, иногда поражение нервной системы и отёк лёгких.

Аммиак – «токсичный газ, смертельный яд для человека, следовательно, его использование требует соблюдения особых мер безопасности. При обращении с ним, как и с любыми другими ядовитыми газами, для защиты органов дыхания, слизистых оболочек глаз и кожи необходимо использовать респиратор, перчатки нитриловые, защитные очки, халат, а также другие резиновотехнические изделия для защиты кожных покровов» [8].

Учитывая серьезность последствий, первая помощь при отравлении аммиаком должна быть оказана как можно быстрее. Обезопасить себя от воздействия аммиака можно следующим образом: лицо и открытые участки кожного покрова промываются с использованием для этого большого количества воды, Немедленно следует позаботиться об обеспечении защиты в

виде респиратора, противогаза или ватно-марлевой повязки. Лучше, если повязка или используемый респиратор будет смочен раствором лимонной кислоты (5%). Пострадавшего немедленно следует вынести за пределы пораженной зоны; в случае невозможности покидания пораженной зоны важно обеспечить доступ кислорода; полость рта, горло и нос промываются с помощью воды на протяжении порядка 15 минут (дополнительная эффективность полосканий обеспечивается при добавлении лимонной или глютаминовой кислоты в воду); на протяжении следующих суток после поражения обеспечивается абсолютный покой. Важно даже при незначительной степени отравления; для глаз следует использовать 0,5%-ный раствор дикаина, дополнительно их можно закрывать повязкой; при попадании яда на участок кожи следует как можно быстрее промыть его водой, после чего наложить повязку; Попадание яда в желудок требует его промывания; отравление аммиаком в той или иной степени требует обращения к врачу и не исключено, что последующей госпитализации [8].

1.2 Физико-химические основы процесса синтеза аммиака

«Наряду с высокой промышленной значимостью каталитический синтез аммиака также выполняет ключевую роль для создания новых прототипов моделей реакции, которые помогают в получении фундаментального понимания катализа в целом и, следовательно, значительно увеличивают научное и культурное значение. Это является главной причиной, которая толкает исследования в аммиачном синтезе вперед, тем более что доказательства для основанного на знаниях улучшения катализатора будут иметь сильное воздействие на другие области исследований катализа» [32].

По-прежнему наиболее хорошо исследованным является используемый в промышленности железный катализатор, для которого хорошо изучена его структура и механизм действия. Кинетически определяющей стадией синтеза является диссоциация молекулы азота. Результаты некоторых экспериментов

на кристаллах железа при более низких давлениях, были результативными, что подтверждается экспериментами под высоким давлением. Очевидно, отсутствие разности давления позволило теоретически описать активацию азота и, следовательно, описать количественно кинетику адсорбции из сверхвысокого вакуума. Кроме того, исследования на монокристаллах показали, что отсутствие разности давления происходило при низких азотных покрытиях, тогда как при высоких азотных покрытиях охватывается значительное отклонение от теоретического адсорбционного поведения обусловлено образованием промежуточного соединения азота с поверхностью фазы [31].

«В промышленных условиях степень заполнения поверхности азотом невысокая (следовательно, теоретическое описание применимо), но в основной массе поверхность катализатора азотируется, что приводит к искажению кристаллической структуры. Через соответствующие предварительные расчеты эта структура была смоделирована, однако, на практике не была получена экспериментально. После необходимой активации – процесс в настоящее время хорошо изучен – промышленный катализатор представляет собой модифицированную структуру кристалла железа, что было подтверждено существенным влиянием на его каталитические функции. Это модификационное искажение структуры проявляется в виде метастабильных пластин в ориентации, которые образуются при топотактическом преобразовании предшественника структуры магнетита в чрезвычайно мягких условиях, но также по напряженным состояниям в направленно-ориентированных областях, состоящих из аммиачного железа. Эти «стрессовые» состояния катализатора участвуют в структурно-чувствительной активации азота, которая особенно эффективна на гранях, но также и на дефектах поверхности. Эти недавние теоретические и экспериментальные результаты показывают необходимость возвращения к обсуждению роли активаторов (особенно калий), значение которых в механизме катализа ранее считалось несущественным [31].

«Современный промышленный железный катализатор представляет собой структурированное вещество, которое образуется в процессе комплексного синтеза оксида железа. Данная структура отличается значительно от кристалла чистого железа, несмотря на сходство в локальной структуре. Его метастабильность является причиной его чувствительности к тепловым воздействиям, перенапряжениям при активации и окислении активированного вещества. Возможны альтернативные пути подготовки наноструктурированной системы катализатора, что подтверждает строение комплекса этого, казалось бы, очень простого аммиачного железа.

Количественный анализ показал, что только 5% геометрической поверхности железа участвует в активации азота на промышленном катализаторе. Остальные адсорбционные участки заполняются из этих центров поверхностной диффузией. Таким образом, двойственность структуры катализатора в виде пластин и блоков имеет функциональный эквивалент в виде области активации и хранения азота, которые совпадают количественно с теоретическими и экспериментальными данными» [30].

1.3 Развитие производства аммиака в мире

Аммиак имеет решающее значение в производстве удобрений, и является одним из крупнейших в мире синтетических химических веществ, производимых в мире.

У большинства людей резкий запах аммиака (NH_3) ассоциируется с чистящими средствами или резко пахнущими солями. Однако использование аммиака в этих двух продуктах составляет лишь малую долю от общего мирового производства аммиака, которое в 2014 году составило около 176 миллионов тонн. Чтобы оценить современную отрасль и технологии, давайте сначала вспомним, как все начиналось.

Аммиак известен уже более 200 лет. Джозеф Пристли, английский химик, впервые выделил газообразный аммиак в 1774 году. Его состав был

определен французским химиком Клодом Луи Бертолле в 1785 году. В 1898 году Адольф Франк и Никодем Каро обнаружили, что N_2 может быть зафиксирован карбидом кальция с образованием цианмида кальция, который затем может быть гидролизован водой с образованием аммиака [34].



Производство значительно большего количества аммиака с использованием цианмидного процесса не происходило до начала 20-го века. Поскольку этот процесс требовал большого количества энергии, ученые сосредоточили свои усилия на снижении потребности в энергии [35].

Немецкий химик Фриц Хабер выполнил одну из самых важных работ в развитии современной аммиачной промышленности. Работая со студентом в унив. из Карлсруэ он синтезировал аммиак в лаборатории из N_2 и H_2 .

Между тем, Вальтер Нернст, профессор физической химии в Университете Берлина, разработал способ получения аммиака путем пропускания смеси N_2 и H_2 через железный катализатор при температуре $1000^\circ C$ и давлении 75 бар. Он смог произвести большее количество аммиака при таком давлении, чем в предыдущих экспериментах Хабера и других ученых при атмосферном давлении. Однако Нернст пришел к выводу, что этот процесс неосуществим, поскольку в то время было трудно или почти невозможно изготовить крупногабаритное оборудование, способное работать при таком давлении [34].

Тем не менее, и Хабер, и Нернст пошли по пути высокого давления для получения аммиака на катализаторе. Хабер, наконец, разработал способ получения промышленных количеств аммиака, и в 1906 году ему удалось

достичь концентрации аммиака 6% в реакторе, загруженном осмиевым катализатором. Это общепризнанно как поворотный момент в развитии практического процесса производства аммиака в промышленных количествах [33].

Хабер понял, что количество аммиака, образующегося за один проход через конвертор, слишком мало, чтобы представлять коммерческий интерес. Чтобы производить больше аммиака из подпиточного газа, он предложил систему рециркуляции и получил патент на эту концепцию. Идея Хабера о рециркуляции изменила восприятие технологического процесса как статического в пользу более динамичного подхода. В дополнение к химическому равновесию реакции Хабер признал, что скорость реакции была определяющим фактором. Вместо простого выхода в разовом процессе, он сосредоточился на пространственно-временном выходе в системе с рециркуляцией [33].

BASF приобрела патенты Хабера и начала разработку коммерческого процесса. Испытав более 2500 различных катализаторов, Карл Бош, Элвин Митташ и другие химики BASF в 1910 году разработали усовершенствованный железный катализатор для производства аммиака. Разработка оборудования, способного выдерживать необходимые высокие температуры и давление, была еще более сложной задачей. Ранний реактор из мягкой стали просуществовал всего 80 часов до выхода из строя из-за декарбонизации. Облицовка реакторов из мягкой стали мягким железом (которое не было уязвимо для обезуглероживания) и добавление канавок между двумя вкладышами для высвобождения водорода, который диффундировал через вкладыш из мягкого железа, решили эту проблему. Другие основные задачи включали разработку теплообменника для доведения входного газа до температуры реакции и охлаждения выходного газа, а также разработку способа доведения катализатора до температуры реакции [33].

Первая коммерческая аммиачная установка на основе процесса Хабера-Боша была построена компанией BASF в Оппау, Германия. Завод был запущен

в эксплуатацию 9 сентября 1913 года с производственной мощностью 30 тонн в день [33].

На рисунке 1 представлена технологическая схема первого промышленного завода по производству аммиака.

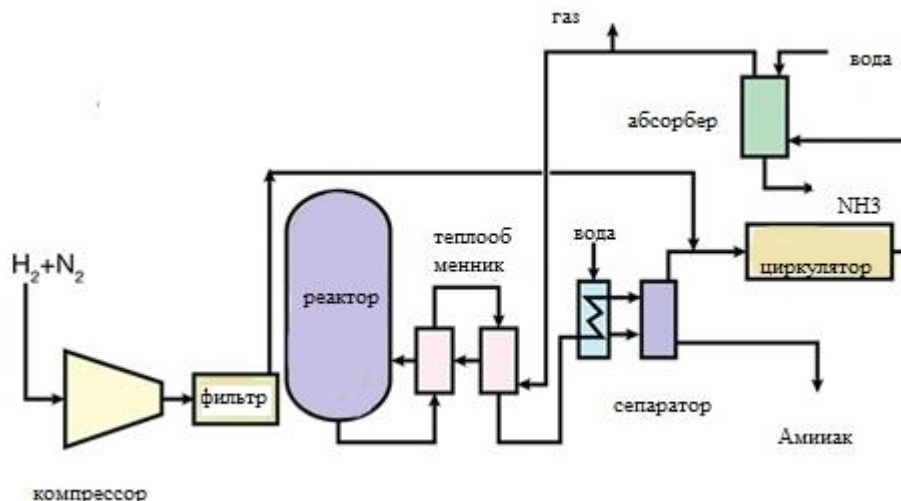


Рисунок 1 – Упрощенная технологическая схема первого коммерческого аммиачного завода BASF

Реактор содержал внутренний теплообменник в дополнение к тем, которые показаны на схеме.

В настоящее время, вопросам совершенствования технологии производства аммиака уделяется большое внимание, о чем свидетельствует большое количество регистрируемых патентов на технические решения, направленные на совершенствование промышленных способов синтеза аммиака.

1.4 Мировые тенденции в области производства аммиака

Производство аммиака стало одной из важнейших отраслей промышленности в мире. Без урожайности, обеспечиваемой удобрениями и химическими веществами на основе аммиака, мировое население было бы, по

меньшей мере, на два-три миллиарда меньше, чем сегодня. Производство аммиака неуклонно растет с 1946 года (рисунок 2), и, по оценкам, ежегодное производство аммиака составляет более 100 миллиардов долларов, причем некоторые заводы производят более 3000 тонн NH_3 в день [36].

В 1983 году, по случаю 75-й годовщины со дня основания Айше, группа выдающихся инженеров-химиков с синей лентой назвала то, что они считают десятью величайшими достижениями в области химической технологии в мире. Охватывая такие подвиги, как чудодейственные лекарства, синтетические волокна и атомную энергию, цитата также включала прорыв, который позволил производить большие количества аммиака на компактных, единичных установках [36].

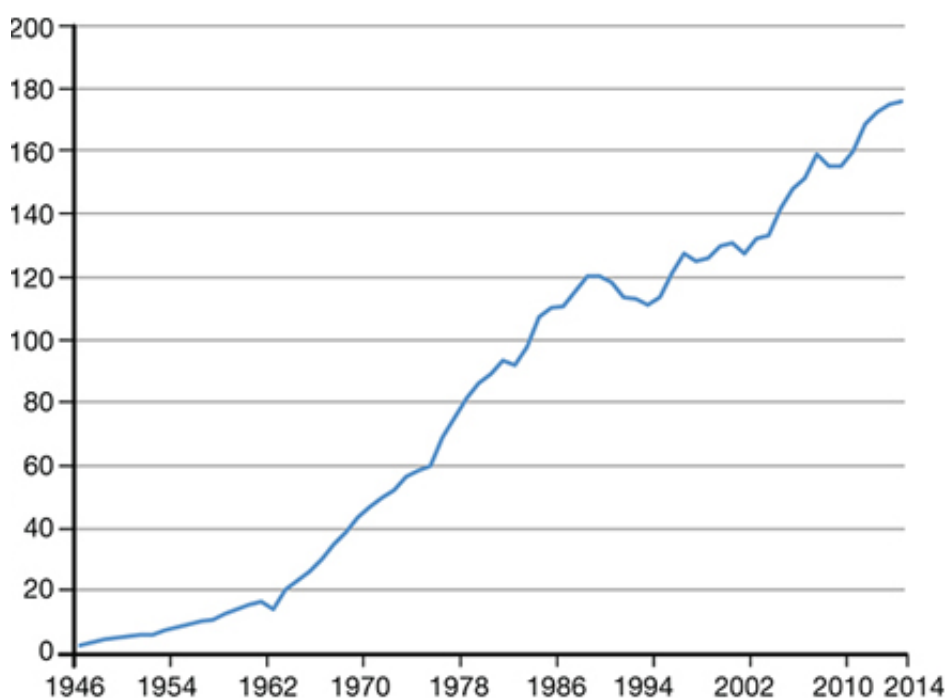


Рисунок 2 – Мировое производство аммиака

В течение последних десятилетий инженеры-химики преуспели в создании процессов, которые производят огромное количество аммиака при относительно низких затратах. Еще 80 лет назад общий годовой объем производства синтезированного аммиака составлял чуть более 300 000 тонн. Благодаря достижениям в области химического машиностроения одна

современная аммиачная установка может производить более 750 000 тонн в год [36].

Приблизительно 88% производимого ежегодно аммиака расходуется на производство удобрений. Большая часть остатка идет на производство формальдегида. В 2014 году Китай произвел около 32,6% мирового производства, в то время как Россия, Индия и США произвели 8,1%, 7,6% и 6,4% соответственно. Хотя большая часть мирового производства аммиака основана на паровом риформинге природного газа, значительные объемы производятся путем газификации угля. Большинство газификационных установок расположены в Китае [34].

Огромный рост спроса на аммиак с 1950 по 1980 год потребовал создания более энергоэффективных установок. В те десятилетия также произошли изменения в философии дизайна. До этого времени аммиачная установка рассматривалась как совокупность несвязанных узлов, таких как подготовка газа, очистка газа, сжатие газа и синтез аммиака. Новые инновации и единый дизайн объединяют технологические блоки наиболее эффективным и действенным образом [34].

В середине 1960-х годов American Oil Co. установила установку по производству аммиака с единым конвертером, спроектированную М. В. Келлогом (MWK) в Техасе, штат Техас, мощностью 544 млн. тонн в день. Концепция дизайна одного поезда (рисунок 3) была настолько революционной, что в 1967 году она получила награду Kirkpatrick в области химической инженерии [34].

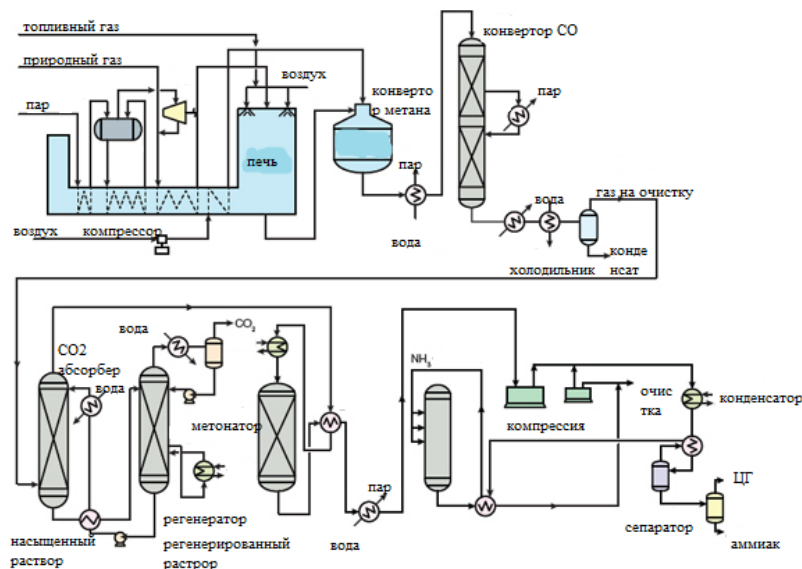


Рисунок 3 – Одна из первых мощных аммиачных установок

На установке использовался центробежный компрессор с четырьмя корпусами для сжатия синтез-газа до давления 152 бар, и в поршневом компрессоре происходило окончательное сжатие до рабочего давления 324 бар. Также были внедрены центробежные компрессоры для цикла синтеза и охлаждения, что обеспечило значительную экономию средств.

Ключевые различия между процессом MWK и процессами, использовавшимися на предыдущих аммиачных заводах, включали:

- использование центробежного компрессора в качестве части сжатия синтез-газа;
- максимизация извлечения отработанного тепла из процесса;
- генерирование пара из отработанного тепла для использования в приводах паровых турбин;
- использование холодильного компрессора для аварийного и атмосферного охлаждения.

Интегрированная схема, которая уравнивала энергопотребление, производство энергии, размеры оборудования и объемы катализатора, была внедрена на всем предприятии [33].

Большинство заводов, построенных в период с 1963 по 1993 год, имели крупные конструкции с выработкой синтез-газа 25–35 бар и синтезом аммиака при 150–200 бар. Другой вариант от Braun (теперь KBR) предложил небольшие модификации базового дизайна. На технологических установках Braun Purifier использовался первичный или трубчатый риформинг с низкой температурой на выходе и высокой утечкой метана, чтобы уменьшить размер и стоимость риформинга. Избыточный воздух добавляли во вторичный риформинг, чтобы снизить содержание метана в выходном потоке первичного риформинга до 1-2%. Избыток азота и другие примеси удаляли ниже по течению от метанатора. Поскольку синтез-газ по существу не содержал примесей, для достижения высокой конверсии аммиака использовались два осевых конвертера аммиака [32].

Некоторые недавно построенные заводы имеют систему производства синтез-газа с одним риформингом (без вторичного риформинга), систему адсорбции под давлением (PSA) для рекуперации H_2 и установку разделения воздуха в качестве источника N_2 . Усовершенствования в конструкции конвертера, такие как радиальные и горизонтальные каталитические слои, внутренние теплообменники и обработка синтез-газа, позволили увеличить концентрацию аммиака на выходе из конвертера примерно с 12% до 19-21%. Более высокая конверсия за проход, наряду с более эффективными турбинами и компрессорами, дополнительно снижает потребление энергии. Более эффективные решения для удаления CO_2 , такие как карбонат калия и метилдиэтанолламин (МДЭА), способствовали повышению энергоэффективности. Большинство современных установок могут производить аммиак с энергопотреблением 28 ГДж/М. Т.

В дополнение к конструктивным, механическим и металлургическим усовершенствованиям, произведенным за это время, рабочее давление контура синтеза было значительно снижено. Когда в 1960-х годах был построен первый завод, он содержал контур синтеза высокого давления. В 1962 году MWK получила запрос от Imperial Chemical Industries (ICI) с предложением

построить завод мощностью 544 млн. т/сут на своей площадке в Севернсайде. Малавийская квача предложил 152 бар синтез стадии вместо 324 бар [32].

Поскольку разработка кинетических данных для реакции аммиака при 152 бар займет больше времени, чем МКВ должна была ответить на запрос ICI, они связались с Халдором Топсе, чтобы поддержать свои планы. У Topsøe были данные, охватывающие весь диапазон давления, представляющий интерес для МКВ. Кроме того, у них была компьютерная программа для расчета количества катализатора, которое требовалось при более низком рабочем давлении. Несмотря на то, что ICI выбрала Bechtel для проектирования завода, МКВ смогла разработать технологическую схему для 544-метрового проекта с центробежными компрессорами и контуром синтеза низкого давления, который некоторые люди считают самым важным событием в развитии завода по производству аммиака с одним поездом [34].

При 152 бар требуется примерно вдвое больше катализатора, чем при 324 бар, что представляется экономически целесообразным. Хотя преобразователю потребуется вдвое больший объем, более низкое рабочее давление уменьшит требуемую толщину оболочки под давлением. В результате масса металла, необходимого для конвертера плюс катализатор, оставалась примерно одинаковой. Контур синтеза более низкого давления также позволил использовать центробежные компрессоры вместо поршневых компрессоров. Еще одним улучшением стало восстановление тепла для генерации пара высокого давления для приводов паровых турбин [34].

В течение первых нескольких лет 21-го века было сделано много улучшений в технологии аммиачных заводов, которые позволяют существующим заводам увеличивать темпы производства и строить новые заводы с большими и большими мощностями. Конкуренция между поставщиками технологий довольно жесткая. В настоящее время на рынке доминируют три лицензиара по технологиям – KBR (Kellogg Brown and Root), Haldor Topsøe и ThyssenKrupp Industrial Solutions (TKIS). Ammonia Casale,

который предлагает осевую конструкцию каталитического слоя, является лидером рынка по реконструкции существующих установок [35].

Большинство аммиачных установок, недавно разработанных KBR, используют процесс очистки (рисунок 4), который сочетает в себе риформинг низкой степени тяжести в первичном риформинге, очиститель промывки жидким N_2 после метанатора для удаления примесей и корректировки соотношения H_2 : N_2 , запатентованная конструкция котла-утилизатора, унифицированный чиллер и горизонтальный конвертер синтеза аммиака [35].

В зависимости от конфигурации установки энергопотребление может составлять до 28 ГДж/т. Поскольку вторичный риформинг использует избыток воздуха, первичный риформинг может быть меньше, чем в обычных конструкциях. Криогенный очиститель (показанный на рисунке 4 светло-зеленого цвета со светло-оранжевым фоном), который состоит из детандера, конденсатора, теплообменника подачи / сброса и колонны выпрямителя, удаляет из синтез-газа примеси, такие как CO, CH_4 и аргон, в то время регулирование соотношения H_2 : N_2 подпиточного газа в аммиачном контуре до оптимального уровня. Концентрация аммиака на выходе горизонтального конвертора с низким перепадом давления составляет 20–21%, что снижает энергопотребление рециркуляционного компрессора. KBR также предлагает аммиачную петлю низкого давления, в которой используется комбинация магнетитового катализатора и его запатентованного рутениевого катализатора [35].

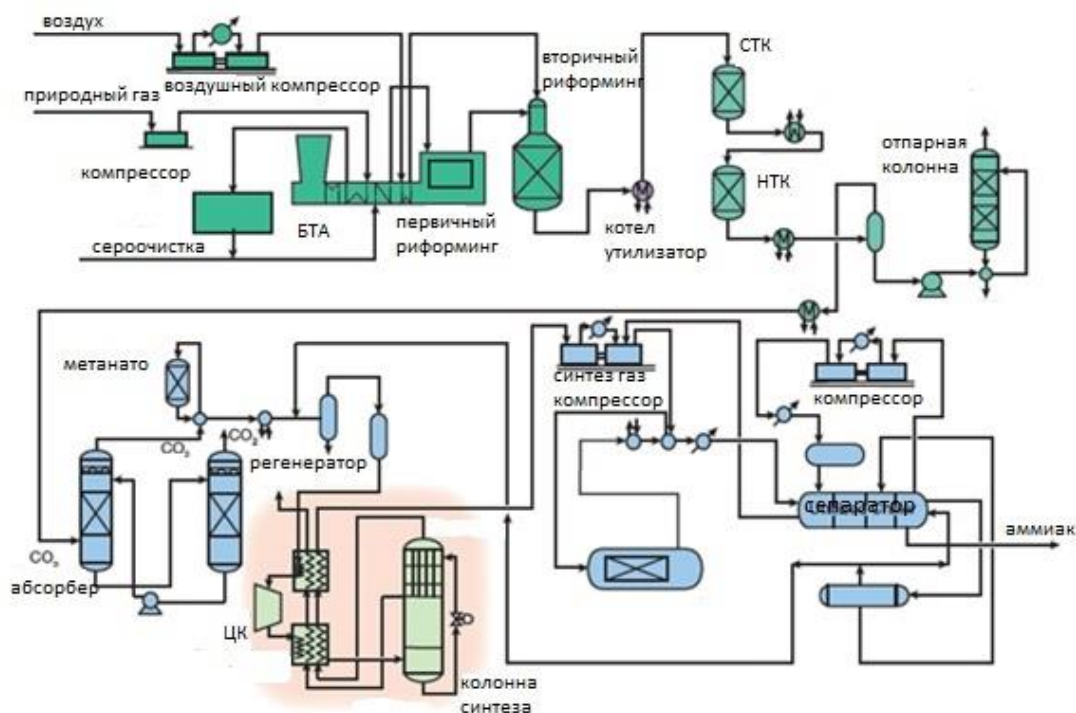


Рисунок 4 – Современные аммиачные заводы, разработанные KBR

Секция генерирования синтез-газа (или передняя часть) установки, спроектированной Haldor Topsøe (рисунок 5), является довольно традиционной, за исключением ее собственного риформера с боковым сжиганием, который использует лучистые горелки для подачи тепла для реакции риформинга. Haldor Topsøe также предлагает запатентованный катализатор синтеза на основе железа, радиальные преобразователи потока, состоящие из одного, двух или трех слоев, и запатентованный байонетный котел-утилизатор. Более поздние разработки включают конструкции конвертеров S300 и S350. Преобразователь С-300 представляет собой трехслойную радиально-проточную конфигурацию с внутренними теплообменниками, в то время как конструкция С-350 сочетает в себе преобразователь С-300 с однослойной конструкцией С-50 с рекуперацией отработанного тепла между преобразователями для максимального преобразования аммиака [33].

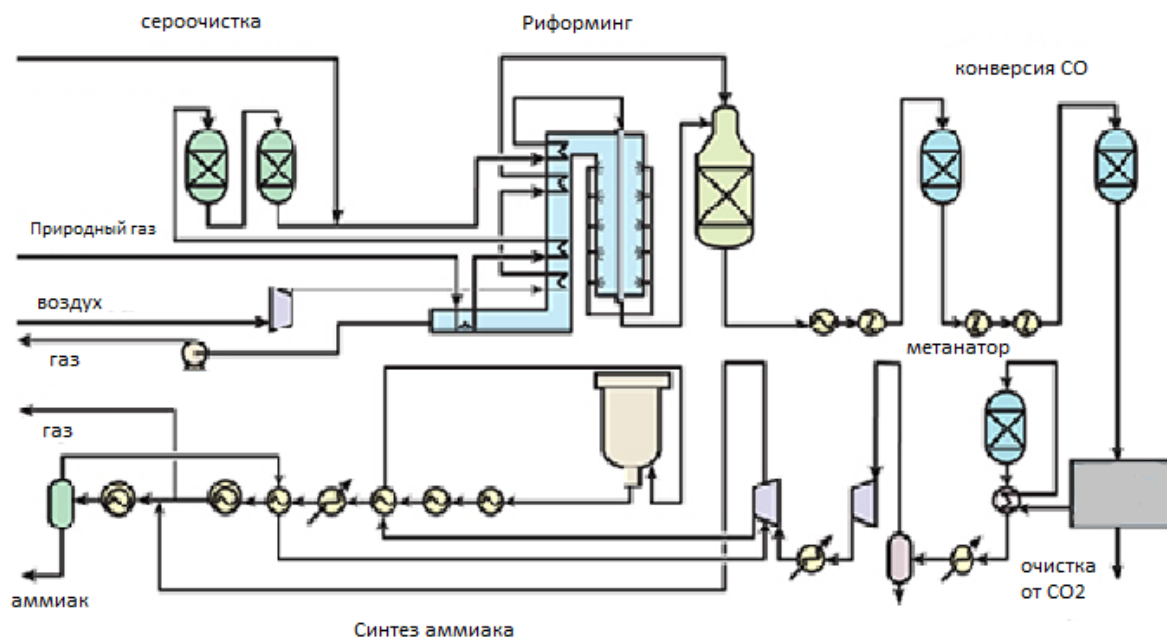


Рисунок 5 – Конструкция аммиачной установки, которая имеет запатентованный риформинг с боковым обогревом, в котором лучистые горелки подают тепло для реакции риформинга

Thyssen Krupp предлагает обычную установку (рисунок 6) с уникальной конструкцией вторичного риформера, запатентованным котлом-утилизатором, радиальными преобразователями потока и контуром синтеза аммиака с двойным давлением. На сегодняшний день производительность по 3300 м.т./день может быть достигнута с помощью процесса двойного давления TKIS [33].

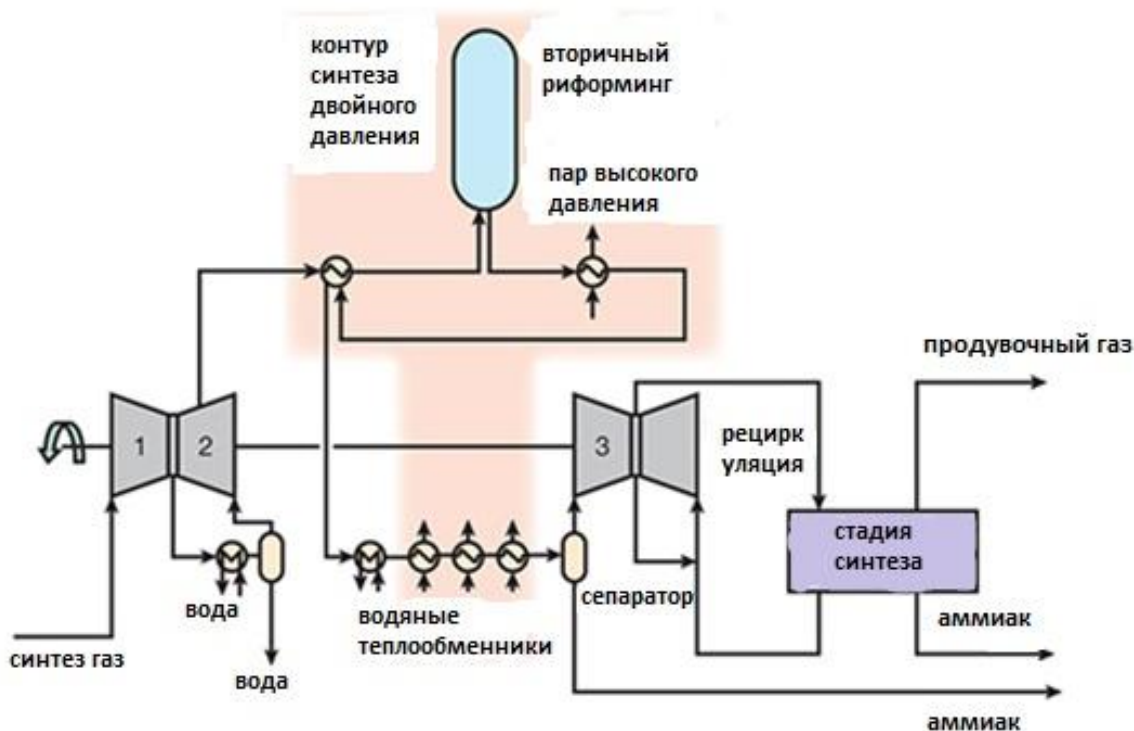


Рисунок 6 – Конструкция контура синтеза двойного давления

Linde Ammonia Concept (LAC) – это устоявшаяся схема технологического процесса с более чем 25-летним опытом работы на заводах с производительностью от 200 млн. тонн в день до более 1750 млн. тонн в день. Схема процесса LAC (рисунок 7) заменяет дорогостоящий и сложный интерфейс обычной аммиачной установки на два проверенных и надежных технологических блока:

- производство водорода сверхвысокой чистоты из парометанового риформера с очисткой PSA;
- производство азота сверхвысокой чистоты с помощью криогенной установки для производства азота, также известной как установка разделения воздуха (ASU) [33].

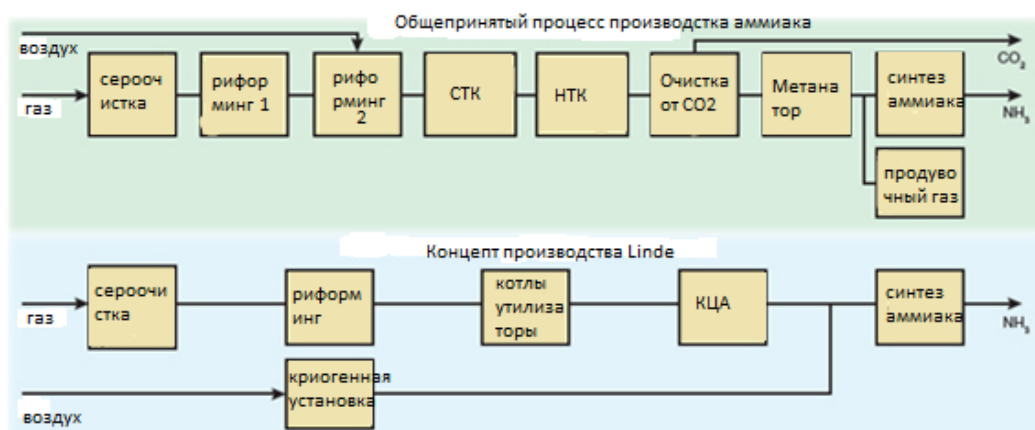


Рисунок 7 – Концепция аммиака Linde (LAC)

Проектная мощность завода аммиака Casale составляет 2000 тонн в сутки. Одной из ключевых особенностей этой конструкции является аксиально-радиальная технология в слое катализатора (рисунок 8). В аксиально-радиальном слое катализатора «большая часть синтез-газа проходит через слой катализатора в радиальном направлении, создавая очень низкий перепад давления. Остальная часть газа проходит вниз через верхний слой катализатора в осевом направлении, устраняя необходимость в верхней крышке на слое катализатора» [16]. Технология аксиально-радиального слоя катализатора Casale применяется как в высокотемпературных, так и в низкотемпературных конвертерах сдвига, а также в конвертере синтеза [16].

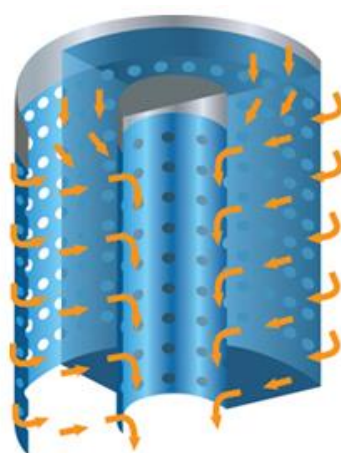


Рисунок 8 – Конструкция с аксиально-радиальной технологией в слое катализатора

Некоторые поставщики технологий предлагают риформинг-установки с газовым подогревом (GHR) для производства аммиака на небольших мощностях или для увеличения мощности. В отличие от традиционно разработанных установок, которые используют первичный риформинг и вторичный риформинг, работающие последовательно, установки с GHR используют горячий технологический газ из вторичного риформинга для подачи тепла в первичный риформинг. Это уменьшает размер первичного риформинга и устраняет выбросы CO_2 из пакета первичного риформинга, делая процесс более экологически чистым [33].

Несмотря на то, что некоторые производители аммиака выступают за распределенное производство аммиака на небольших аммиачных заводах, большинство компаний предпочитают строить крупные предприятия вблизи дешевых источников сырья и транспортировать продукт по морю, по железной дороге или по трубопроводу до потребителей.

Китай производит больше аммиака, чем любая другая страна, и производит большую часть своего аммиака из угля (рисунок 9).

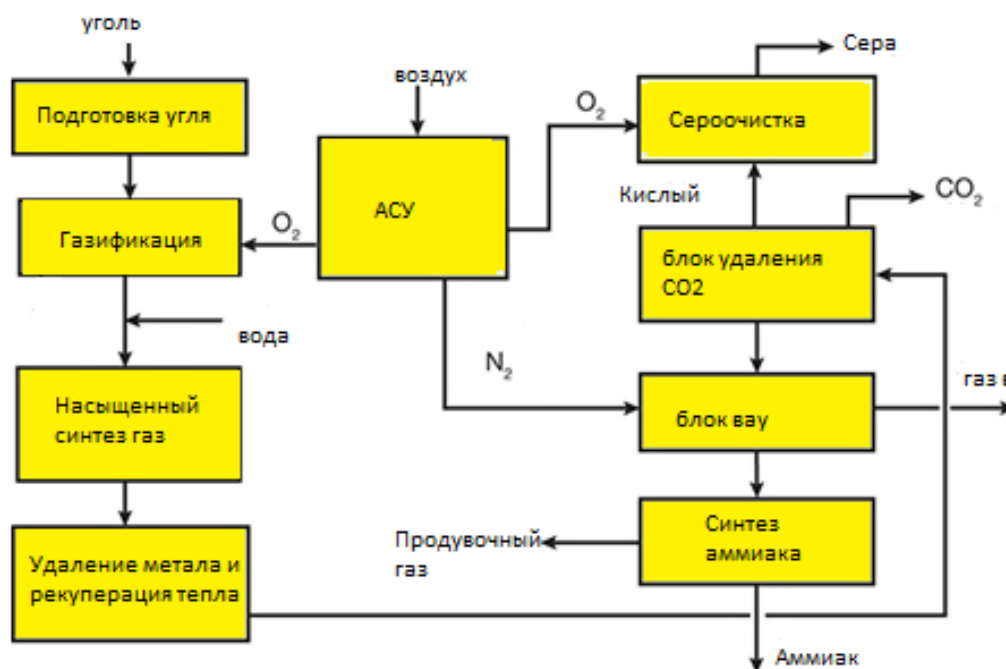


Рисунок 9 – Схема производства аммиака в Китае

Основными установками для обработки на установке по производству аммиака на угольной основе являются ASU для отделения O_2 и N_2 от воздуха, газификатор, блок сдвига кислого газа (SGS), блок удаления кислого газа (AGRU) и блок синтеза аммиака. Кислород из ASU подается в газогенератор для преобразования угля в синтез-газ (H_2 , CO , CO_2) и CH_4 . Существует много конструкций газификаторов, но большинство современных газификаторов основаны на псевдоожиженных слоях, которые работают при более высоком атмосферном давлении и имеют возможность использовать различные виды подачи угля. В зависимости от конструкции может быть получено содержание CO 30–60% по объему [33].

После газификации любые твердые частицы в синтез-газе удаляются и пар добавляется в установку SGS. В процессе SGS обычно используется катализатор из кобальта и молибдена (CoMo), специально разработанный для работы в серной среде.

После снижения концентрации CO в синтез-газе до менее чем 1 об.% Синтез-газ подают в AGRU, где очищенный раствор очищенного метанола (например, Rectisol) удаляет CO_2 и серу из синтез-газа. Поток CO_2 либо вентилируется, либо подается на завод по производству мочевины. Выходящий поток серы подается в блок извлечения серы (SRU).

Синтез газ, который проходит через AGRU, обычно очищается одним из двух способов:

- установка для промывки азотом для удаления остатков CO и CH_4 из синтез-газа перед его подачей в контур синтеза;
- система PSA для удаления CO и CH_4 .

За последние 60 лет технология производства аммиака значительно улучшилась. Компоновка завода развивалась от конструкций с несколькими поездами, часто с различным количеством поездов в передней части и в цикле синтеза, до конструкций с одним поездом. Подготовка синтез-газа в передней части установки увеличилась с атмосферного давления до давления 30–50 бар. Производительность увеличилась со 100 тонн в день до 3300 тонн в день в

одном поезде.

Энергетическая эффективность также улучшилась от потребления значительно выше 60 ГДж/т аммиака в коксохимических заводах до 40–50 ГДж/т на первых заводах на природном газе до 30–40 ГДж/т в первых заводах. Современные установки обеспечивают рекуперацию тепла при производстве пара при давлениях до 125 бар в секции подготовки синтез-газа и в контуре синтеза.

С точки зрения технологического оборудования произошел переход от поршневых компрессоров к центробежным компрессорам. В синтез-конвертере реализован внутренний теплообменник для увеличения конверсии H_2 и N_2 в NH_3 . Конструкторы использовали рекуперацию водорода из продувочного газа (в таких установках, как системы PSA) для повышения производительности или снижения энергопотребления установки. Проектировщики также внедрили системы сероочистки горячего питательного газа. Были значительно усовершенствованы катализаторы, используемые в риформинге, СТК и НТК конверсии, метанировании (гидрировании CO) и синтезе аммиака.

Для улучшения управления технологическим процессом и повышения безопасности на аммиачных заводах в настоящее время применяются распределенные системы управления (DCSs) для расширенного управления технологическим процессом, а также системы с приборами безопасности (SISs). Перед запуском любого процесса в сеть проводятся исследования опасности и работоспособности (HAZOP) и анализ уровня защиты (LOPAs). Достижения в области учебных тренажеров и учебных практик гарантируют, что операторы и инженеры могут выполнять свои обязанности безопасно и эффективно [33].

Это лишь некоторые из тысяч усовершенствований в области технологии и безопасности, которые были реализованы для того, чтобы сделать аммиачную промышленность одной из самых производительных и безопасных отраслей в мире.

1.5 Развитие промышленности аммиака в России

Промышленное производство аммиака в России берет свое начало с конца 1925 г., когда было начато строительство первого завода по производству синтетического аммиака по технологии итальянской фирмы Casale на Чернореченском химзаводе им. М.И. Калинина. Первая партия аммиака была получена 9 февраля 1928 г. на установке, состоящей из трех колонн диаметром 400 мм, работающих под давлением 74,0 кПа. Производительность каждого аппарата составляла 8 т жидкого аммиака в сутки. В 1932 г. вступил в строй Березниковский завод синтетического аммиака мощностью 30 тыс. т/год, а в 1933 г. – Новомосковский азотно-туковый завод. Проектная мощность этих заводов составляла 25 т/сутки, и для производства азотоводородной смеси использовался метод каталитической конверсии полуводяного газа с водяным паром.

В 1938 г. были введены в строй еще три завода по выпуску аммиака: Горловский, Днепропетровский и Кемеровский, где разделяли коксовый газ методом глубокого охлаждения (-200°C), а в 1940 г. был введен в строй Чирчикский электрохимический комбинат, где водород получали электролизом воды.

Таким образом, накануне Второй мировой войны в стране работали восемь азотных заводов мощностью 400 тыс. т по производству синтетического аммиака в год. Выработка аммиака в 1940 г. составила 338 тыс. т, что позволило стране занять третье место в мире после Германии и Японии.

Производство аммиака из природного газа в стране получило начало только в 1958 г., при этом в отечественной азотной промышленности для получения азотоводородной смеси использовалась парокислородная каталитическая конверсия природного газа при низком давлении, высокотемпературная кислородная конверсия под давлением 3 МПа и парокислородная каталитическая конверсия синтез-газа производства

ацетилену. Впоследствии был внедрен метод двухступенчатого каталитического метода конверсии метана под давлением 3–4 МПа. В настоящее время этот метод является основным методом получения конвертируемого газа для производства аммиака.

В ходе развития производства аммиака значительно выросли единичные мощности агрегатов. Так, если в 1940-х годах они составляли 30 т/сутки, то к началу XXI в. уже 1360–1420 т/сутки. В настоящее время – 2700–3000 т/сутки.

«К началу текущего столетия основу производства аммиака в России составляли агрегаты поколения 1970-х годов. Всего в России был построен 31 аммиачный агрегат, в том числе: агрегатов АМ-70 – 6 шт., АМ-76 – 11 шт., ТЕК – 10 шт., Chemico – 4 шт. На начало 2001 г. установленная мощность по аммиаку в России составляла 14,168 млн. т. в год, или 63,5% от общей мощности по аммиаку в странах СНГ. В 2000 г. в России было произведено 10,2 млн. т. аммиака» [8].

«Из построенных на территориях бывшего СССР 42-х аммиачных агрегатах третьего поколения мощностью 1360–1420 т/сутки более половины (24 шт.) спроектировал бывший Государственный институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза (ГИАП). Остальные агрегаты были спроектированы фирмами Toyo Engineering Company (ТЕС, Япония), Creusot Loire (Франция) и Chemico (США). Возраст агрегатов, спроектированных ГИАПом, составлял на начало 2001 г. от 13 до 28 лет. Возраст агрегатов, спроектированных иностранными фирмами, – от 19 до 27 лет» [8].

На основании аналитического и литературного обзора, можно сделать вывод об актуальности проводимых исследований, направленных на совершенствование технологии получения аммиака. В последующих разделах будут рассмотрены технические решения, позволяющие увеличить производительность агрегата синтеза аммиака АМ-70 с 1800 до 2100 тонн в сутки.

2 Описание базового варианта производства аммиака

2.1 Метод производства

Производство АМ-70 предназначено для получения аммиака из природного газа. Год ввода в эксплуатацию: IV квартал 1977.

Проектная мощность 1977 года – 410 000 тонн в год или 1360 тонн аммиака в сутки при работе 300 суток или 7200 часов [2].

В 1978 г. ГИАП (г. Москва) был выполнен проект по увеличению проектной мощности до 450 000 тонн аммиака в год за счет увеличения межремонтного пробега, который был частично внедрен в 1986 г [2].

В 1986 г. по проекту ГИАП были проведены работы по стабилизации работы агрегатов аммиака, в результате чего увеличен межремонтный пробег до 331 суток или 7937 часов [2].

В 1996 г. по контракту с фирмой «Ammonia Casale» проведена реконструкция колонны синтеза аммиака с установкой дополнительного подогревателя питательной воды. В результате давление в блоке синтеза аммиака было снижено с 32 МПа до 28 МПа, а производительность возросла с 1360 т/сутки до 1450 т/сутки или 480 000 тонн в год [2].

С 2009 г. подача природного газа на технологию осуществляется из пункта замера и регулирования газа (ПЗРГ) по газопроводу высокого давления ГП-55 с выводом в 2010 г. в резерв компрессора природного газа [2].

В 2010 г. по проекту фирмы «Uhde» проведена реконструкция агрегата с увеличением проектной мощности до 1800 т/сутки или 600 000 тонн в год при работе 333 суток или 8000 час [2].

Достигнутая производственная мощность в 2011 году составила 649000 тонн [2].

Производственная мощность производства аммиака с 2013 года составляет 660 000 тонн в год [2].

Все оборудование для производства аммиака принято в одной технологической линии. Основное оборудование (реакторы, компрессоры) установлено без резерва и рассчитано на непрерывную работу [2].

Метод производства основан на каталитическом получении синтетического аммиака из водорода и азота, получаемого путем паровой конверсии природного газа в трубчатой печи с последующей паро-воздушной конверсией остаточного метана в шахтном конверторе, двухступенчатой конверсией окиси углерода, очисткой конвертированного газа от двуокиси углерода раствором активированного метилдиэтанолamina, гидрированием (метанированием) остаточного содержания окиси и двуокиси углерода, компримированием синтез-газа. Синтез аммиака протекает на промотированном железном катализаторе при среднем давлении 18,0-22,0 МПа [21].

Исходным сырьем для производства аммиака является природный газ.

Основными стадиями производства являются:

- узел подогрева, измерения и редуцирования природного газа;
- очистка природного газа от сернистых соединений и сероводорода;
- паровая каталитическая конверсия метана в трубчатой печи;
- паровоздушная конверсия остаточного метана в шахтном конверторе;
- двухступенчатая конверсия окиси углерода на среднетемпературном и низкотемпературном конверторе CO;
- очистка газа от CO₂ раствором активированного метилдиэтанолamina;
- тонкая очистка азотоводородной смеси (ABC) от CO и CO₂ путем их гидрирования до метана;
- компрессия очищенной азотоводородной смеси;
- узел отмывки ABC от масла и кислородосодержащих примесей;
- синтез аммиака.

Природный газ основным компонентом которого является метан около 96% из пункта замера и редуцирования газа с давлением 40 кгс/см² поступает в блок теплообменной аппаратуры для нагрева до 340-400 градусов Цельсия.

При данной температуре происходит реакция гидрирования серосодержащих элементов на алюмокобальтмолибденовом катализаторе в сероводород. Водород для гидрирования дозируется компрессором синтез газа отбираемым с первой ступени. Во время пуска при неработающем компрессоре синтез газа водород дозируется из заводской сети. Далее сероводород поглощается оксидом цинка и очищенный от серных соединений природный газ поступает на первичный риформинг [3].

Перед подачей газа на первичный риформинг в него дозируется пар давлением 36-40 кгс/см² в соотношении Пар:газ 3.4-4:1 для проведения паровой каталитической конверсии метана на никелевом катализаторе при температуре 700-800 градусов Цельсия. Основными химическими реакциями которого является [20].



Далее парогазовая смесь поступает в шахтный конвертор (вторичный риформинг) в верхнюю часть которого подается технологический воздух с давлением 35 кгс/см². В связи с окислением (горением) остаточного метана, водорода и окиси углерода мы избавляемся от ненужного нам кислорода, который содержится в технологическом воздухе, и получаем нужный нам азот. Основные реакции:

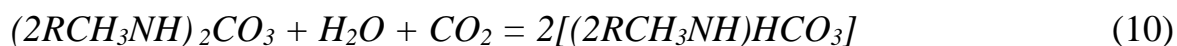
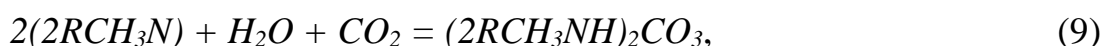


Состав газа на выходе из вторичного риформинга: H₂ = 56-60%, N₂ = 21-25%, CO = 10-13%, CO₂ = 7-10%, CH₄ = 0.2 – 0.5%, Ar+O₂ = 0.2-0.3% [22].

Для очистки газа с помощью абсорбции раствором активированного метилдиэтанолamina (аМДЭА) необходимо произвести конверсию CO в CO₂. Конверсия CO происходит в два этапа. Первый этап происходит в среднетемпературном конверторе (СТК) на железохромовом катализаторе при температуре 380-450 градусов Цельсия. Содержание CO после СТК не более 4%. Второй этап происходит в низкотемпературном конверторе (НТК) на цинк-медном катализаторе при температуре 190-230 градусов Цельсия. Содержание CO после НТК не более 0.65%. Реакция конверсии [5].



Следующей стадией для конвертированного газа является аМДЭА очистка, куда он поступает с содержанием CO₂ не более 19%. Очистка конвертированного газа от CO₂ это физико-химический процесс абсорбции водным раствором активированного метилдиэтанолamina. Необходимыми параметрами для данного процесса является относительно низкая температура 45-55 градусов Цельсия и относительно высокое давление 25-27 кгс/см². Для увеличения скорости абсорбции и повышения впитываемой емкости раствора в нем содержится пиперазин (диэтилендиимин) 4-10%. Процесс абсорбции происходит в вертикальном цилиндрическом аппарате, внутри которого установлены специальные сетчатые тарелки для увеличения площади взаимодействия газа и раствора, что позволяет улучшить степень протекания тепло и массообменных реакций по следующим химическим формулам [12,25].



где R – группа (CH₂CH₂OH)₂.

Содержание CO и CO₂ после абсорбера не более 0,65% и не более 300 ppm соответственно. Данное количество этих соединений в конвертированном газе является неприемлемым для стадии синтеза, так как кислород содержащие примеси негативно влияют на состояние и активность катализатора колонны синтеза аммиака. Для решения этой проблемы предусмотрена тонкая очистка (гидрирование) CO и CO₂ до метана. На никелевом катализаторе при температуре 330-350 градусов Цельсия. Остаточное содержание CO и CO₂ после метанирования: CO не более 10 ppm, CO₂ не более 5 ppm [23].



Результатом выше описанных процессов является получение азотоводородной смеси (АВС) в составе: N₂ 23-25%, H₂ 71-75%, CH₄ не более 0.9%, Ar+O₂ не более 0.4%, CO не более 10 ppm, CO₂ не более 5 ppm [24].

Далее АВС направляется на всас первой ступени центробежного компрессора синтез газа состоящего из четырех ступеней и циркуляционного колеса (ЦК). Между 3 и 4 ступеней происходит отмывка АВС от масла и кислород содержащих веществ путем впрыска жидкого аммиака (ЖА). После четвертой ступени АВС с давлением 180-220 кгс/см² и температурой не более 25-40 градусов Цельсия поступает на блок синтеза аммиака, проходит коалесцентный фильтр поз. 1 в котором происходит очистка от остаточного масла. После поз. 1 АВС смешивается с циркуляционным газом (ЦГ) поступающим из конденсационной колонны поз. 2 и направляется в межтрубное пространство кожухотрубчатого теплообменника поз. 7 где нагревается до температуры не более 160 градусов Цельсия за счет тепла прореагировавшего газа идущим из колонн синтеза по трубному пространству. Нагретый газ разделяется на два потока и поступает в основную

колонну синтеза поз. 4 и дополнительную поз. 3. Колонны синтеза предназначены для проведения реакции синтеза аммиака при температуре 350-500 градусов Цельсия на катализаторе основным компонентом которого является Fe_3O_4 . Прореагировавшие потоки газа после колонн синтеза соединяются и с содержанием NH_3 около 17% поступает в подогреватель питательной воды поз. 5 и поз. 6, где охлаждается за счет нагрева питательной воды и поступает в трубное пространство теплообменника поз. 7 где охлаждается до температуры 45-65 градусов Цельсия и поступает на первичную конденсацию в аппараты воздушного охлаждения поз. 8 где из газа конденсируется часть аммиака. Жидкий аммиак отделяется в сепараторе поз. 9 и выдается в сборники жидкого аммиака. Из сепаратора поз. 9 циркуляционный газ, содержащий 11-12% NH_3 поступает на циркуляционное колесо (ЦК) где дожимается до прежнего давления не более 220 кгс/см² и подается в верхнюю часть конденсационной колонны поз. 2, где происходит вторичная конденсация. Отделившийся жидкий аммиак так же выдается в сборники жидкого аммиака, а ЦГ содержащий не более 4.7% NH_3 идет на смешение со свежей АВС. Тем самым контур синтеза аммиака замыкается и является циклическим. Принципиальная технологическая схема контура синтеза аммиака приведена в Приложении А [25].

В последующих разделах будут рассмотрены технические решения, направленные на совершенствование данного технологического процесса получения аммиака.

2.1 Характеристика производимой продукции

Готовым продуктом производства аммиака является аммиак безводный сжиженный.

Аммиак безводный сжиженный должен соответствовать ГОСТ-6221-90 «Аммиак безводный сжиженный». Технические условия (с изменением №1). По физико-химическим показателям аммиак безводный сжиженный должен

соответствовать нормам, указанным в таблице 1.

Таблица 1 – Нормы по физико-химическим показателям аммиака безводного сжиженного

| Наименование показателей | Норма для марок | | |
|---|-----------------|---------|---------|
| | А | Ак | Б |
| Массовая доля аммиака, %, не менее | 99,9 | 99,6 | 99,6 |
| Массовая доля азота, %, не менее | - | 82,0 | 82,0 |
| Массовая доля воды (остаток) после испарения, % | - | 0,2-0,4 | 0,2-0,4 |
| Массовая доля воды (метод Фишера), % не более | 0,1 | - | - |
| Массовая концентрация масла, мг/дм ³ , не более | 2 | 2 | 8 |
| Массовая концентрация железа, мг/дм ³ , не более | 1 | 1 | 2 |
| Массовая концентрация общего хлора, мг/кг, не более | - | 0,5 | - |
| Массовая концентрация оксида углерода, мг/кг, не более | - | 40 | - |

Аммиак безводный сжиженный – бесцветная прозрачная жидкость (далее по тексту – аммиак).

Химическая формула – NH_3 .

Газообразный аммиак – бесцветный горючий газ, с резким характерным запахом [9].

Относительная молекулярная масса – 17,0304 [9].

Аммиак при нормальных условиях (температуре 20°C и атмосферном давлении 760 мм рт. ст.) находится в газообразном состоянии. Смесь аммиака с воздухом взрывоопасна. Аммиачно-воздушная смесь по взрывоопасности относится к категории ПА и группе Т1. Газообразный аммиак относится к горючим газам. Температура самовоспламенения 630°C. Минимальная энергия зажигания 680 мДж [9].

При нормальных условиях аммиак устойчив к действию окислителей. В воздухе горит плохо (только при наличии источника зажигания). В присутствии кислорода горение происходит по реакции:



При окислении в присутствии катализатора образуются окислы азота и вода по реакции:



Аммиак хорошо растворяется в воде, образуя гидрат окиси аммония:



Плотность по воздуху – 0,597 [9].

Вязкость газообразного аммиака 100 мкПа при 20°C, коэффициент диффузии в воздухе 0,198 см²/сек [9].

Теплота сгорания 18,631 * 10⁶ Дж/кг (4450 ккал/кг), минимальная энергия зажигания 680 МДж, максимальное давление взрыва 6 кгс/см².

При температуре 20°C и 760 мм. рт. ст. в 1 объеме воды растворяется 760 объемов аммиака [9].

Также можно отметить, что жидкий аммиак является хорошим растворителем для многих органических и неорганических веществ. В жидком аммиаке при повышенном давлении растворяются водород, азот, метан и аргон [9].

2.3 Область применения аммиака

Основные физические показатели аммиака указаны в таблице 2.

Таблица 2 – Основные физические показатели [9].

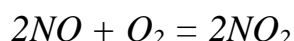
| Наименование показателя | Значение |
|--|----------|
| Молекулярная масса | 17,0304 |
| Мольный объем V_m м ³ /(кг·моль) при 273,14 К и 760 мм рт.ст. | 22,08 |
| Газовая постоянная R, кДж/(кг·К) | 0,48816 |
| Параметры в тройной точке | |
| температура $T_{тр}$, К | 195,42 |
| давление $P_{тр}$, МПа | 0,0060 |
| плотность ρ' , газовая фаза, кг/м ³ | 0,0632 |
| плотность ρ'' , жидкая фаза, кг/м ³ | 734,3 |
| Параметры в нормальной точке кипения: | |
| температура $T_{н.к.}$, К | 239,81 |
| плотность $\rho'_{н.к.}$, газовая фаза, кг/м ³ | 0,8886 |
| плотность $\rho''_{н.к.}$, жидкая фаза, кг/м ³ | 682,8 |
| Параметры в критической точке | |
| температура $T_{кр}$, К | 405,55 |
| давление $P_{кр}$, МПа | 11,32 |
| плотность $\rho_{кр}$, кг/м ³ | 235 |
| удельный объем $V_{кр}$, м ³ /кг | 0,00426 |

Аммиак является сырьем для получения азотной кислоты. Процесс разделяется на две стадии:

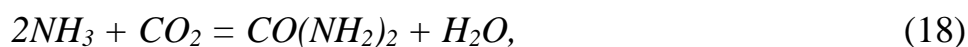
– окисление аммиака в окись азота:



– окисление окиси азота в высшие окислы с поглощением их водой:



При взаимодействии аммиака с углекислотой под давлением получается высококонцентрированное удобрение – синтетический карбамид:



С азотной кислотой аммиак образует очень ценное удобрение – аммиачную селитру:



Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что аммиак относится к числу важнейших продуктов химической промышленности и нашел крайне широкое применение в мире. В основном используется для производства азотных удобрений (нитрат и сульфат аммония, мочевины), взрывчатых веществ и полимеров, азотной кислоты, соды (по аммиачному методу) и других продуктов химической промышленности. Жидкий аммиак используют также в качестве растворителя.

3 Технологическое предложение

3.1 Контур синтеза и колонна синтеза аммиака

Существующее оборудование (см. приложение А): 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9.
Модернизируемое оборудование поз. 8 (замена на АВО испарительного типа).

Новое оборудование поз. 10 (см. приложение Б).

Свежий газ с нагнетания 4 ступени смешивается с циркуляционным газом, поступающим с нагнетания циркуляционной ступени, и направляется в рекуперационный теплообменник поз. 7, где подогревается перед подачей в колонны синтеза аммиака. На основании полученных рабочих данных и проведенных расчетов, распределение газа оценивается как 70% в поз. 4 и 30% в поз. 3. В Варианте после реконструкции, данное распределение газа между колоннами синтеза сохранено. Такое распределение также примерно пропорционально объему катализатора, загруженного в колонны [11].

Каких-либо модификаций колонны поз. 3 не предусмотрено. Эффективность катализатора в этой колонне при разработке варианта реконструкции принята такой же, как рассчитанная в базовом варианте [14].

Для обеспечения высокой производительности 2100 т/сут, необходима установка новой дополнительной колонны синтеза поз. 10 после колонн поз. 3 и поз. 4. В новую колонну будет загружено 18 м³ катализатора AmoMax10N. Корпус высокого давления новой поз. 10 может омываться холодным синтез-газом, отбираемым после поз. 6. В 20% случаях колонны синтеза Casale поставляются с такой конструкцией. Но чаще всего, для этого предлагается использовать синтез-газ непосредственно после существующих колонн, поскольку обычно при рабочей температуре (300÷330°С) риск азотирования корпуса высокого давления не повышается по сравнению с существующими колоннами. Однако, в данном случае, температура на выходе из поз. 3 и поз. 4 представляется слишком высокой, чтобы этот газ использовать для омывания

стенок корпуса, и недостатки применения холодного газа (более высокий перепад давления в синтезе из-за установки клапана омывающего газа на основной линии, большее число штуцеров высокого давления) с лихвой компенсируются более высокой надежностью работы холодного силового корпуса колонны синтеза. После поз. 10, существующий подогреватель питательной воды поз. 5 представляется приемлемым для работы в условиях после реконструкции, т.к. имеется достаточный запас между ожидаемой рабочей и расчетной температурой [15].

С новой колонной поз. 10 концентрацию аммиака на выходе можно увеличить до 20%, что позволит минимизировать затраты энергии цикла синтеза и секции охлаждения [14].

После охлаждения за счет подогрева КПВ и газа, поступающего на синтез, поток после синтеза охлаждается в воздушном холодильнике поз. 8, теплообменной поверхности которого будет не хватать после повышения нагрузки, в связи с чем данные аппараты воздушного охлаждения будут заменены на новые поз. 8 испарительного типа, которые будут иметь более высокую поверхность теплообмена и более низкое сопротивление по стороне технологического газа, с тем чтобы ограничить повышение перепада давления в контуре синтеза [16].

Сепарация неконвертированного синтез-газа и образовавшегося аммиака происходит в поз. 9, при этом часть газа (около 18000 $\text{нм}^3/\text{ч}$) выводится из контура синтеза в качестве постоянной продувки, остальной газ возвращается на циркуляционную ступень компрессора. Продувочный газ охлаждается в испарителях жидкого аммиака, где отделяется также часть аммиака, а затем отправляется на установки разделения. Продувочный газ, направляемый на установку выделения аргона, проходит эжектор, чтобы подать на установку выделения аргона также танковый газ из сборников жидкого аммиака, который отправляется в эжектор после конденсации в испарителях жидкого аммиака [25].

После сжатия на циркуляционной ступени, оставшийся в газе аммиак конденсируется в поз. 2. Циркуляционный газ затем смешивается со свежим газом, подаваемым от компрессора, и направляется в колонны синтеза. Повышение мощности агрегата потребует увеличения охлаждающей мощности испарителей жидкого аммиака. Холод, для которых, будет обеспечиваться существующими абсорбционно холодильными установками АХУ, работающими при -10°C (в зимний период только АХУ 1, в летний период АХУ 1 и 2). Помимо модификаций оборудования, предлагаю новый катализатор Amomax10N, разработанный совместно Casale и Clariant, который обеспечивает на 40% более высокую активность по сравнению со стандартными железными катализаторами на основе магнетита [18].

Усовершенствованная рецептура катализатора представленного на рисунке 10 обеспечивает превосходные рабочие характеристики по сравнению с другими катализаторами, предлагаемыми конкурентами [5].

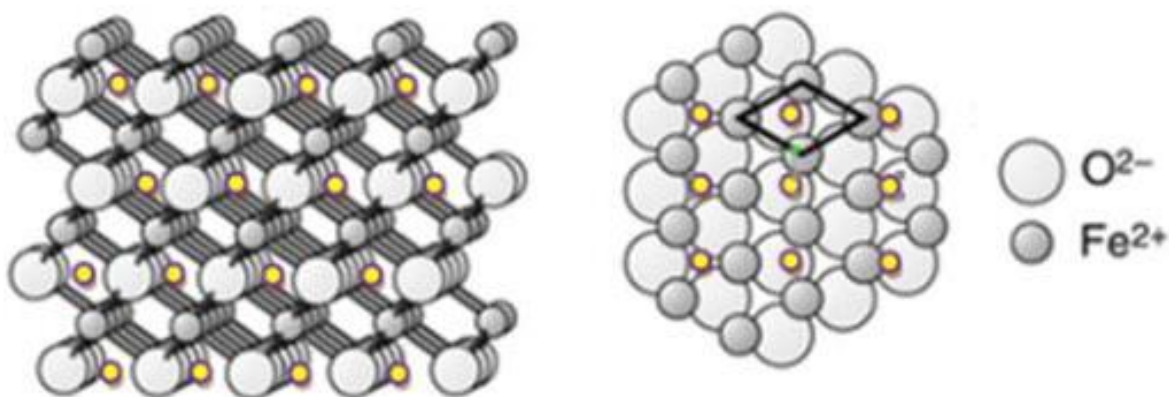


Рисунок 10 – Структура нового катализатора

Этот катализатор будет загружен в новую дополнительную колонну синтеза поз. 10.

Предварительные объемы катализатора после реконструкции до мощности 2100 т/сут представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Объемы катализатора для загрузки

| | 1 полка | 2 полка | 3 полка |
|---------|---------------------|------------------|-------------------|
| Поз. 4 | 5 м ³ | 8 м ³ | 31 м ³ |
| Поз. 3 | 12 м ³ | 7 м ³ | |
| Поз. 10 | 18,0 м ³ | | |



Рисунок 11 – Эскиз дополнительной колонны синтеза

Новая дополнительная колонна синтеза поз. 10, эскиз которой представлен на рисунке 11 будет установлена в контуре синтеза с целью увеличения степени конверсии за проход и, как следствие, снижения рабочего давления и циркуляции в контуре. Принципиальная технологическая схема проектного варианта контура синтеза аммиака приведена в Приложении Б [10].

Предлагаемая конструкция дополнительной колонны синтеза аммиака основана на запатентованной «аксиально-радиальной» конструкции Casale с открытым верхом катализаторных полок, как показано на рисунке 12. При аксиально-радиальном распределении газа большая его часть проходит через катализаторную полку в радиальном направлении. Оставшаяся часть проходит через верхний слой катализатора в аксиальном направлении, тем самым устраняя необходимость верхней крышки на катализаторных полках, как показано на рисунке 13 [16].

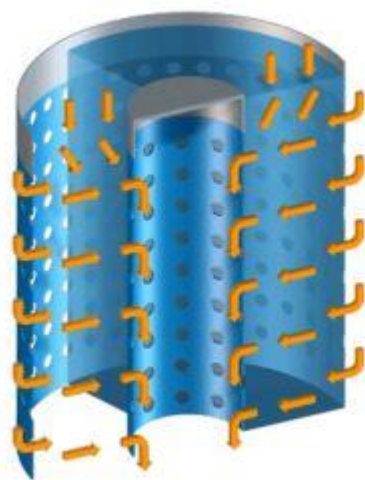


Рисунок 12 – Аксиально-радиальный поток газа.

В обычных радиальных колоннах катализатор загружается между двумя concentрическими стенками, перфорированными так, чтобы обеспечить вход и выход газа. Обычно верхнее и нижнее кольцевые пространства полки закрыты герметичными крышками. В идеальной ситуации такая конструкция

должна обеспечивать равномерность скорости потока газа во всех сечениях цилиндрического слоя, позволяя, таким образом, эффективно использовать объем катализатора. Однако на практике при эксплуатации слой катализатора неизбежно имеет некоторую усадку, в результате чего образуется пустое пространство под верхней крышкой полки. Как следствие, чтобы избежать байпасирования газа, верхнюю часть стенки полки оставляют неперфорированной, из-за чего катализатор, содержащийся в данной части слоя, выполняет роль уплотняющего затворного слоя и фактически не работает [17].

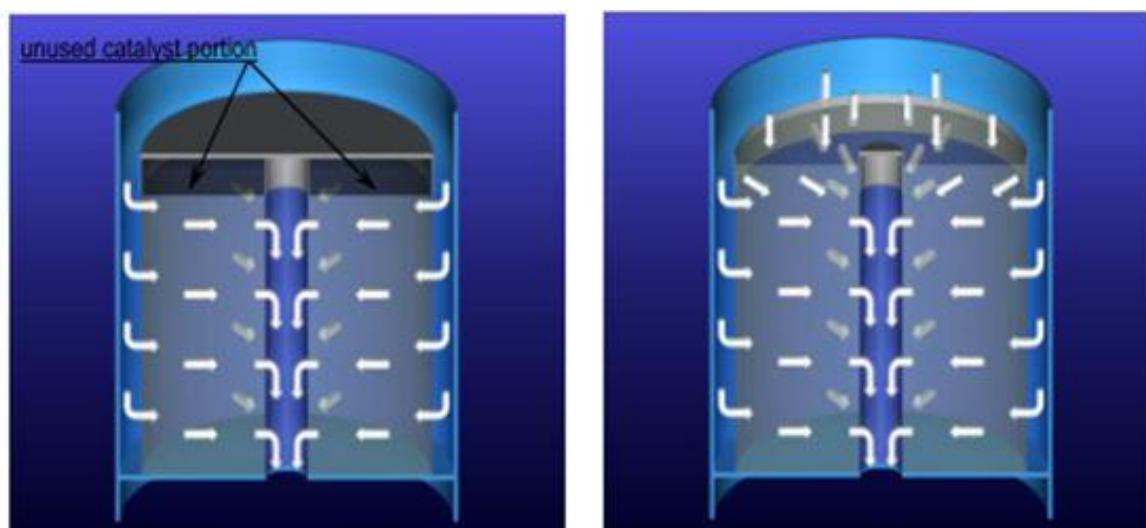


Рисунок 13 – Сравнение радиального и аксиально-радиального потока газа

Casale решила удалить верхнюю крышку и позволить какой-то части газа входить в полку в аксиальном направлении; количество этого газа регулируется специально подобранной конфигурацией отверстий перфорации так, что «затворный» катализатор работает при таких же условиях, как и катализатор в радиальной части полки, т.е. с тем же временем пребывания газа. Для достижения равномерного распределения потока по полке, необходимо наличие определенного гидравлического сопротивления ее стенок.

Конструкция Casale обеспечивает перепад давления, как на входе, так и на выходе из катализаторной полки, обеспечивая, таким образом, контроль распределения газового потока самой конструкцией и отсутствие влияния возможной неравномерности в плотности загрузки катализатора [17].

По сравнению с традиционной радиальной конструкцией аксиально-радиальная конструкция Casale имеет следующие преимущества:

- Эффективно используется весь объем катализаторных полок, включая верхний слой. В чисто радиальной конструкции верхняя часть катализаторной полки герметично закрыта, что приводит к неэффективному использованию верхнего слоя катализатора.
- Более простая механическая конструкция, не требующая герметично закрытых сверху катализаторных полок [16].

Преимущества аксиально-радиальной технологии

Колонна с аксиально-радиальным ходом газа имеет ряд преимуществ перед аксиальной колонной.

- Отсутствие каналобразования. Распределение газа в катализаторной полке не зависит от загрузки катализатора, его возраста и состояния, так как регулируется перфорированными стенками, а не самим катализатором. Это обеспечивает оптимальное распределение газа и полное использование объема полки при любых условиях эксплуатации и нагрузках, и не зависит от плохого распределения катализатора, обеспечивая более продолжительный срок службы при одинаковом загруженном объеме катализатора.
- Низкий перепад давления. Более низкая скорость аксиально-радиального потока газа в катализаторе по сравнению с аксиальной полкой, обеспечивает низкий перепад давления даже в случае наличия нежелательных явлений, как например, накопление пыли или попадания капельной влаги.

Внутренние устройства колонны синтеза Casale представлены на рисунке 14.

Внутренние устройства представляют собой:

- катализаторных корзин с аксиально-радиальным ходом для улучшения распределения газа внутри полки.

Каждая катализаторная полка содержит следующие элементы две цилиндрические стенки [18].

Полка имеет одну внешнюю (около стенки картриджа) и одну внутреннюю стенку, которые выполняют две функции:

- удерживать массу катализатора, обеспечивая механическую прочность;
- обеспечить равномерное распределение газа по всему объему полки с тем, чтобы максимально эффективно использовать весь объем катализатора.

Стенки корзины и картридж изготавливаются по новейшей технологии, в конструкции которых реализован передовой подход аксиально-радиального движения газовых потоков по полкам от периферии к центру.

Новые внутренние устройства состоят из:

- цилиндрического картриджа, отделяющего катализаторные корзины от стенки корпуса высокого давления;
- наиболее передовой технологии, запатентованной Casale, и обеспечивают максимальную механическую прочность, надежность и высокую технологическую эффективность [16].

В частности, стенки изготавливаются:

- наружная цилиндрическая стенка – из пластины из нержавеющей стали со специальными щелевидными отверстиями;
- внутренняя цилиндрическая стенка коллектора выходящего газа – из пластины из нержавеющей стали со специальными щелевидными отверстиями, и профилированной и перфорированной пластины.

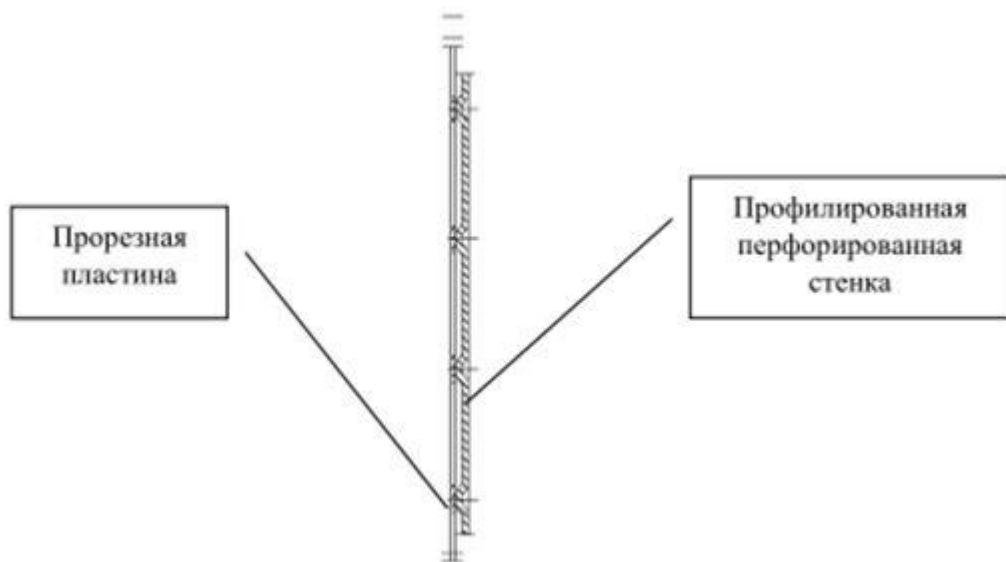


Рисунок 14 – Конструкция внутреннего коллектора.

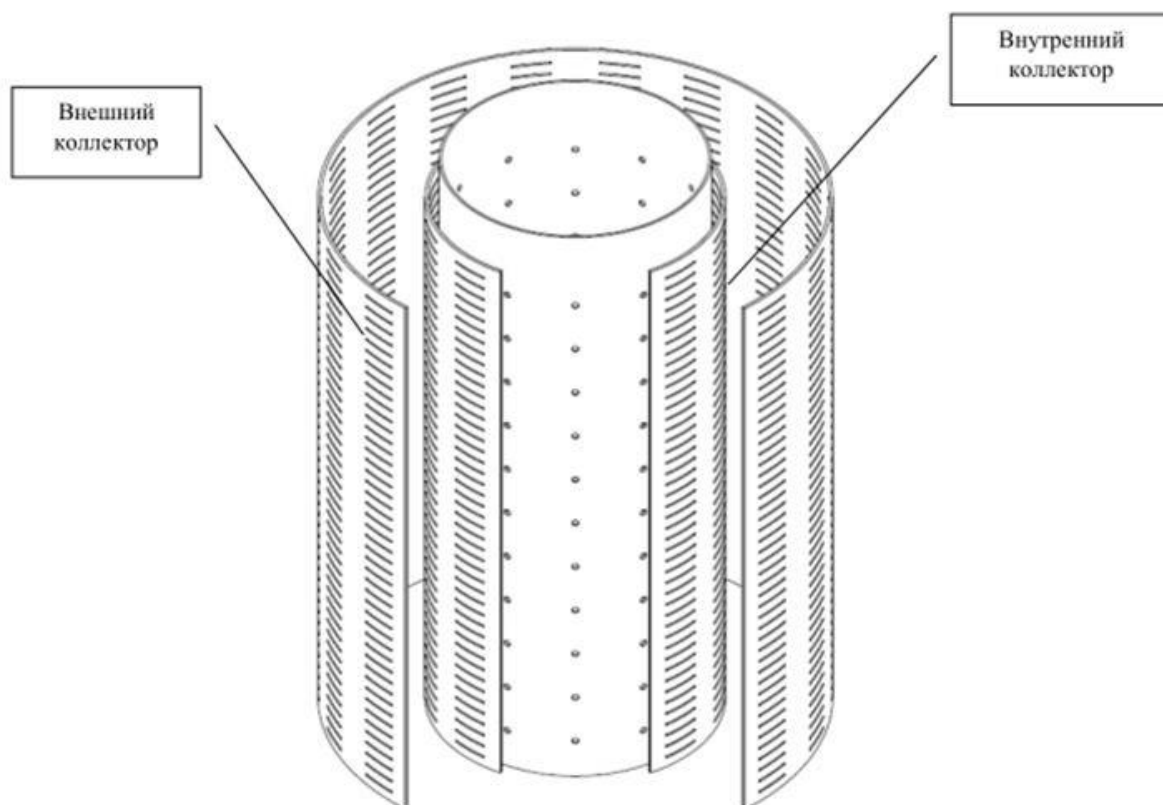


Рисунок 15 – Общий вид коллектора

Casale разработана конструкция коллекторов, которая позволяет заменить проволочную специальными экранами (прорезные пластины) как показано на рисунке 15. Данная конструкция применяется для всех новых колонн синтеза аммиака, поставляемых Casale, и уже была успешно реализована в нескольких колоннах. Такая конструкция позволяет повысить надежность колонны и срок службы внутренних устройств [16].

В заключении также можно отметить основные особенности конструкции:

- монолитная конструкция;
- легкая сварка между панелями и к картриджу (отсутствие сварки между мелкими деталями, отсутствие сварки между частями с очень разной толщиной, отсутствие сварки между разнородными материалами).

3.2 Анализ и подбор катализатора синтеза аммиака

Для получения экономии энергии в процессе синтеза аммиака по технологии, не претерпевшей принципиальных изменений за последние 100 лет, компания Clariant в сотрудничестве с Casale разработали технологию EnviNOx. Новация состоит в использовании высокоактивного катализатора AmoMax10N, что позволяет затрачивать меньше энергии на производство аммиака при одновременной оптимизации производительности установки. Основным компонентом AmoMax10N является оксид железа в форме вюстита. в сочетании с индивидуально подбираемыми активаторами, оптимизирующими работу системы, AmoMax10N превосходит обычно используемые катализаторы по площади поверхности и количеству активных центров. Активность катализатора оказалась на 40% больше, чем у катализаторов магнетитовых. Кроме того, AmoMax10N продемонстрировал эксплуатационную пригодность в условиях пониженных температур и давлений [27].

Ключевая роль в технологии Габера-Боша отводится катализатору. Если бы синтез аммиака проводился без использования катализатора, то потребовалось бы с огромными затратами энергии разрывать связи внутри молекул азота и водорода в газообразной фазе. Однако если сначала происходит адсорбция газов на поверхности катализатора (с выделением энергии), а затем атомы азота постепенно соединяются с водородом, то энергозатраты на активацию резко снижаются. Скорость реакции является достаточно высокой; она отвечает требованиям, предъявляемым в условиях промышленного производства. Каталитическая реакция протекает следующим образом. Молекулы водорода и азота контактируют с активными центрами, и в результате их интенсивного воздействия адсорбируются на поверхности катализатора. Внутримолекулярные связи между атомами (в частности, у азота, где они более прочные) сначала ослабевают, а затем полностью разрушаются. При высоких температурах атомы обретают способность перемещаться по поверхности катализатора, приближаясь друг к другу. Атомы водорода формируют связи с атомами азота, и вследствие этого утрачивают контакт с поверхностью. После присоединения третьего водородного атома образуется молекула аммиака (рисунок 16); она отделяется от поверхности катализатора, освобождая место для других молекул азота и водорода. Производительность катализатора зависит от различных факторов. Чем больше его поверхность, тем большее число реакций может происходить одновременно. Кроме того, у молекул должна быть возможность легко проникать к активным центрам. Соответственно, особенно подходящими являются пористые материалы с высокой удельной площадью поверхности [28].

Магнетит, обладающий высокой реакционной способностью катализатора, во многих случаях не является готовым промышленным продуктом, а образуются из материалов-предшественников в ходе процесса. Так, частицы металлического железа, требуемые для катализа реакции синтеза аммиака, образуются из оксидов железа в катализаторных слоях в реакторах

высокого давления, в условиях циркуляции газа-восстановителя (смеси водорода и азота). Основным компонентом катализаторов, обычно используемых для синтеза аммиака, является магнетит (Fe_3O_4). Их каталитическая активность даже в восстановленной форме проявляется только при высоких давлениях и температурах. Это является одной из причин экстремально высоких затрат энергии в процессе производства аммиака [7].



Рисунок 16 – Процесс формирования связей между атомами азота и водорода

При синтезе аммиака с использованием AmoMax10N молекулы азота и водорода перемещаются сквозь слой гранул катализатора с высокой реакционной способностью. Основным компонентом AmoMax10N является оксид железа в форме вюстита. Кроме того, в его составе присутствуют специально подобранные промоторы, которые существенно повышают эффективность катализатора. Правильный выбор соответствующих промоторов имеет большое значение для характеристик катализатора. В чистом виде вюстит весьма ограниченно пригоден в качестве катализатора для

синтеза аммиака. Для достижения высоких характеристик требуется, во-первых, оптимизировать процесс производства катализатора, и, во-вторых, использовать добавки. Если промотор подобран правильно, то его молекулы заполняют промежутки между частицами железа, что способствует увеличению площади поверхности материала [30].

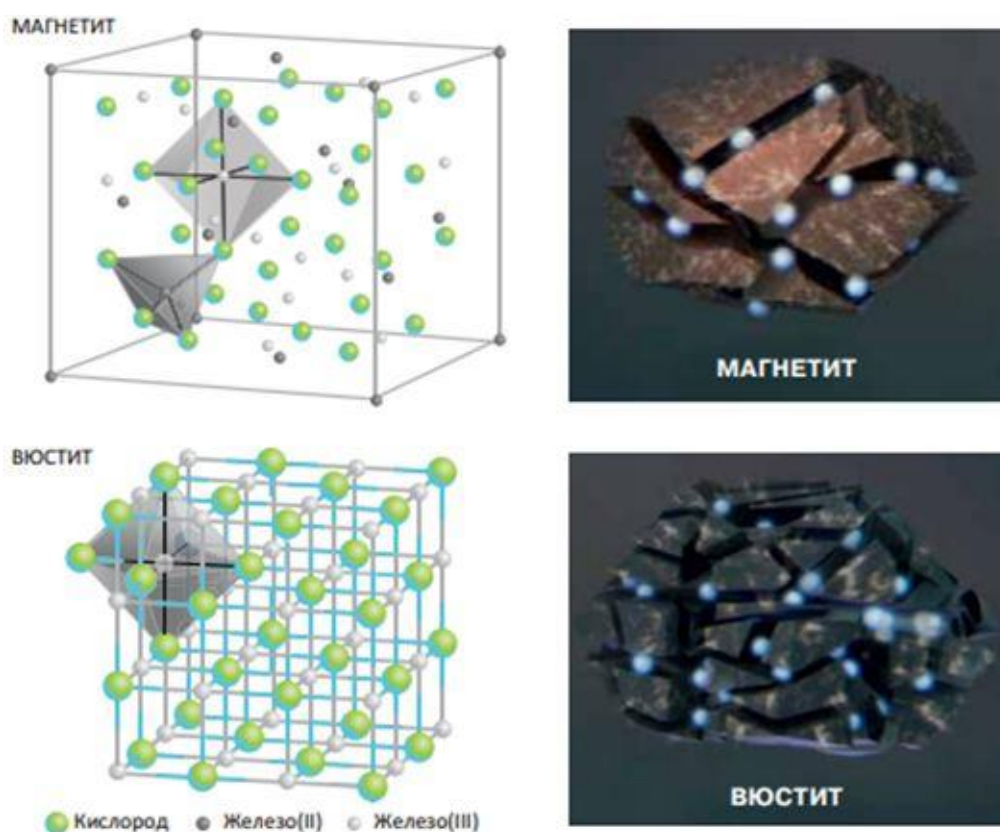


Рисунок 17 – Кристаллическая структура магнетита и вюстита

Имеющий решающее значение процесс хемосорбции, то есть образования химических связей с катализатором, протекает на его поверхности. Отсюда следует, что удельная площадь поверхности катализатора (то есть площадь поверхности в расчете на 1 грамм материала) должна быть максимально большой. Для этого можно использовать, к примеру, оксиды металлов, частицы которых распределяются между частицами железа, предотвращая образование кластеров, что позволяет сохранить высокий показатель площади поверхности. Кроме того, некоторые

промоторы (например, калий) увеличивают реакционную способность активных центров катализатора. Калий накапливается на поверхности частиц железа и локально модифицирует ее характеристики, тем самым увеличивая вероятность реакции именно на том этапе, который определяет скорость всего процесса. Речь идет об адсорбции молекул азота на поверхности катализатора и их последующем расщеплении на атомы («диссоциативная адсорбция»). В комплекс промоторов для AmoMax10N, помимо обычных добавок, применяемых для катализаторов на основе магнетита (калий, алюминий, кальций), входят и другие вещества. Катализатор AmoMax10N от Clariant «отвоевал» у магнетитовых катализаторов значительную долю рынка в сегменте крупного промышленного производства аммиака. Препаратом каталитически активного вещества в составе AmoMax10N является нестехиометрический оксид железа (Fe (1-x O)). Он характеризуется существенно меньшим процентным содержанием кислорода по сравнению с магнетитом – базовым материалом для традиционных катализаторных систем [27,28].

При удалении кислорода железосодержащее исходное вещество переходит в восстановленную форму, для активации каталитической активности. Благодаря меньшему процентному содержанию кислорода, период восстановления катализатора (то есть время, требуемое для его перехода в активную форму) может быть сокращен в среднем на один день. Это позволяет раньше начинать процесс производства [26,29].

Вюстит обладает дополнительными плюсами, обусловленными кубической структурой его кристаллической решетки, в которой атомы железа и кислорода находятся в определенных местах, как показано на рисунке 17. Это дает ему два преимущества над катализаторами на основе магнетита, а именно: большую механическую прочность и улучшенную пористую структуру, следствием которой является увеличенная площадь поверхности (это имеет значение для протекания химических реакций) [26].

По сравнению с имеющимися на рынке магнетитовыми катализаторами, катализатор AmoMax10N намного более устойчив к механическим нагрузкам в процессе эксплуатации, которые могут иметь место, например, при резких перепадах температуры и давления. В подобных ситуациях также возникает повышенная нагрузка на компрессор, исходя из необходимости поддержания требуемого рабочего давления в реакторе для сохранения производительности установки. Как результат, синтез аммиака становится еще более энергозатратным [35].

Еще одним значимым преимуществом AmoMax10N по сравнению с продуктами конкурентами являются показатели его каталитической активности: при $t=375^{\circ}\text{C}$ она примерно на 40 процентов выше, чем у каталитических систем на основе магнетита. Специалисты считают, что это обусловлено дефектами (неровностями) поверхности; данная гипотеза подтверждается результатами исследований способом электронной микроскопии. На нынешнем уровне знаний мы можем предположить, что исходной причиной поверхностных дефектов (и связанного с ними повышения активности катализатора) являются нерегулярности в кристаллической структуре [29].

Сравнивая AmoMax10N с традиционными катализаторами, следует отметить, что он делает возможным производство тех же количеств аммиака при меньших давлениях и скоростях рециркуляции. Как следствие, можно либо увеличить объемы производства, либо сохранить их на прежнем уровне, но при значительном снижении энергозатрат. Кроме того, новый продукт AmoMax10N от Clariant превосходит представленные на рынке каталитические системы на основе магнетита по целому ряду других характеристик – таких, как устойчивость к воздействию соединений кислорода (O_2 , CO/CO_2 , H_2O), меньший период восстановления и возможность более быстрого перезапуска реактора после перерыва в его работе [36].

Произведя анализ катализаторов синтеза аммиака по сравнению с имеющимися на рынке магнетитовыми катализаторами, катализатор на основе вюстита AmoMax10N представляется наиболее эффективным и подходящим для достижения целей данной научной работы.

3.3 Анализ и подбор аппаратов воздушного охлаждения

Испарительный охладитель представляет собой эффективный теплообменный аппарат с комбинированной системой охлаждения, применяемый во многих отраслях промышленности для процессов охлаждения, конденсации и теплосъема, объединяющий в себе функции теплообменника и градирни, снабженный циркуляционным насосом, водосборной емкостью и вентиляторами. Общее устройство показано на рисунке 18 [19].

Охлаждаемая среда, проходит через секцию предохлаждения (в зависимости от типа аппарата), состоящую из ряда оребренных труб. Далее она попадает в конденсационный змеевик, который орошается водой из системы орошения, состоящей из насосов и блока распылительных форсунок. Осевой вентилятор обдувает воздухом поверхность теплообменника. Оросительная вода стекает в наклонный бассейн (водосбор). Насос возвращает циркулирующую воду в верхнюю часть установки. Часть воды испаряется с поверхности теплообменной секции, снимая тем самым значительную часть тепла. Далее проходя по змеевику среда на выходе доохлаждается до нужной температуры [19].

Метод испарительного охладителя разработан на основе передовых концепций термодинамики и теплотехники, которые сочетают в себе принцип градирни и традиционного испарительного конденсатора [19].

При производстве теплообменных секций используют волнообразные (гофрированные) трубы, далее вся секция в сборе подвергается горячему

цинкованию. Так же все основные детали корпуса и поддона оцинкованы и могут иметь дополнительную антикоррозийную защиту [19].

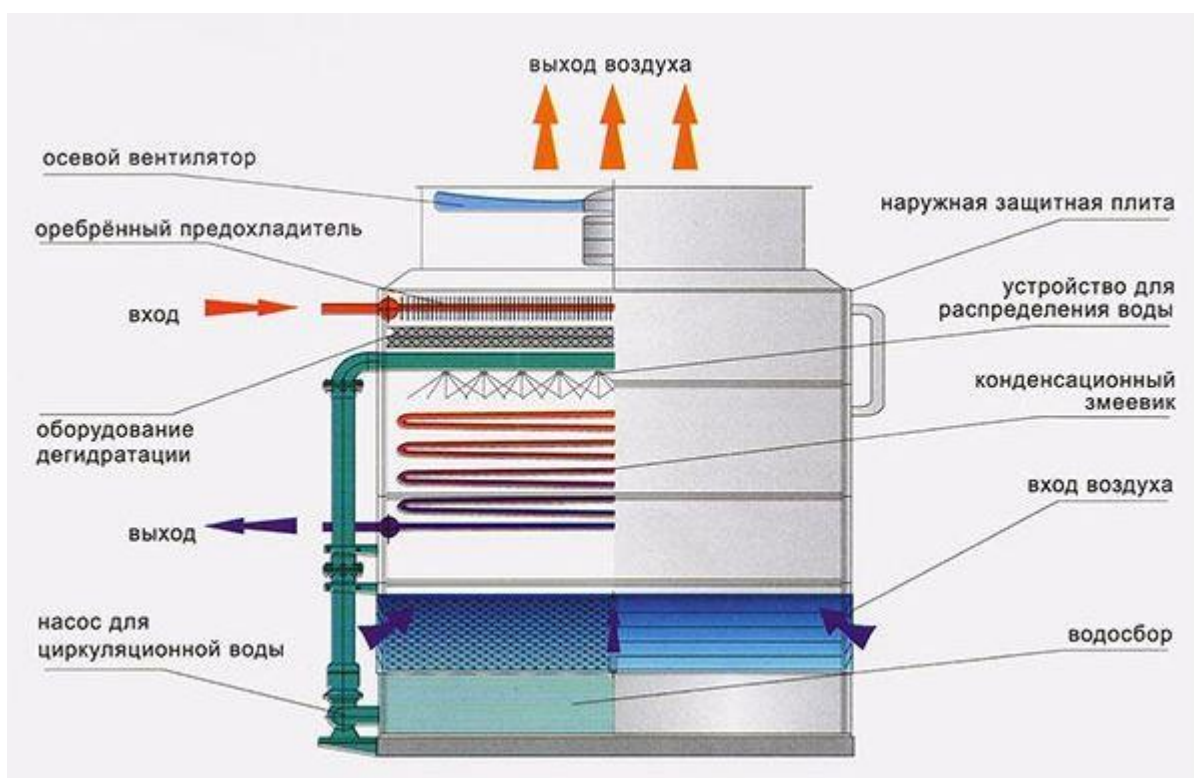


Рисунок 18 – Конфигурация АВО испарительного типа

Увеличение/уменьшение потока охлаждающего воздуха происходит за счет регулировки угла наклона лопастей (традиционно) и с помощью частотных преобразователей, поставляемых в комплекте. В процессе проектирования аппарат может быть снабжен датчиком температуры на выходе, который будет увязан в единую систему контроля подачи охлаждающего воздуха, регулируемого с помощью частотного преобразователя, что обеспечит наиболее рациональный расход электроэнергии на привод вентилятора.

Испарительный охладитель поставляется в разборном виде из трех элементов: нижняя часть, верхняя часть и блок вентиляторов, что облегчает монтаж аппарата на месте.

Теплообменная секция конденсатора является важнейшим блоком. Трубы теплообменной секции расположены под уклоном, для беспрепятственного стекания конденсируемых сред. После испытаний теплообменная секция надежно крепится на раме таким образом, чтобы обеспечить простоту и легкость обслуживания. Материальное исполнение теплообменных труб – как нержавеющей, так и углеродистые стали. Форма труб (гладкая, гофрированная, оребренная, овальная) зависит от требуемого процесса и условий эксплуатации [19].

Проанализировав описание и функции аппаратов воздушного охлаждения испарительного типа, можно сделать вывод, что они имеют ряд преимуществ над обычными аппаратами воздушного охлаждения, в том числе, снижают негативное воздействие на окружающую среду. Газовый конденсат подаваемый на орошение оребрений содержит в себе аммиак и метанол, который в последствии стекает в ливневую канализацию. В аппаратах воздушного охлаждения испарительного типа применяется закрытый контур циркуляции орошения, что предотвращает попадание конденсата в ливневую канализацию.

Подводя итоги третьего раздела, предложены изменения в принципиальной технологической схеме синтеза аммиака, основанные на следующих основных технических решениях:

- введении дополнительной колонны синтеза аммиака с реализацией аксиально-радиального потока газа;
- использовании катализатора на основе вюстита AmoMax10N, обеспечивающего высокую конверсию синтез-газа в аммиак;
- применении аппаратов воздушного охлаждения испарительного типа.

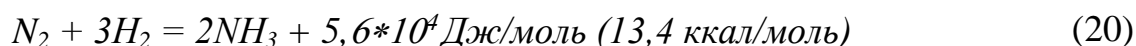
4 Расчет основных параметров технологического процесса

4.1 Материальный баланс базового варианта и исходные данные

Материальный баланс базового варианта рассчитывается для реактора синтеза аммиака и основывается на данных состава материальных потоков действующего производства ПАО «КуйбышевАзот» представлено в таблице 4 [2].

Материальный поток реагентов перед входом в реактор распределяется на две колонны синтеза (см. приложение А): смесь циркуляционного газа и очищенной азотоводородной смеси поступает двумя потоками в основную колонну синтеза поз. 4 (поток 1, таблица 4) и дополнительную поз. 3 (поток 2, таблица 4).

В обеих колоннах синтеза при давлении 19,15 МПа (195,3 кгс/см²) и температуре 360-510°С происходит экзотермическая реакция образования аммиака по уравнению 20:



В основной колонне поз. 4 процесс осуществляется при объемной скорости подачи сырья 13 493 ч⁻¹, в дополнительной колонне – при объемной скорости 9 940 ч⁻¹ [4].

На выходе продукты реакции объединяются (поток 3): прореагировавший циркуляционный газ, выходящий из колонны синтеза поз. 3, соединяется с потоком прореагировавшего циркуляционного газа из основной колонны поз.4 и поступает в подогреватель питательной воды поз. 5.

В таблице 4 указана характеристика потоков исходных веществ и продуктов реакции.

Таблица 4 – Характеристика материальных потоков базового варианта

| Наименование потока | | | 1 | 2 | 3 | |
|----------------------------------|------------|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------|
| Наименование компонентов | Мол. масса | Ед. измерения | Рецикловый газ к конвертору поз. 4 | Рецикловый газ к конвертору поз. 3 | Рецикловый газ в поз.603А суммарный | Продукт |
| CH ₄ | 16,0426 | моль, % | 8,69 | 8,69 | 9,96 | 0,12 |
| C ₂ H ₆ | 30,0694 | моль, % | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C ₃ H ₈ | 44,0962 | моль, % | 0 | 0 | 0 | 0 |
| n-C ₄ H ₁₀ | 58,1230 | моль, % | 0 | 0 | 0 | 0 |
| i-C ₅ H ₁₂ | 58,1230 | моль, % | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CO | - | моль, % | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CO ₂ | 44,0098 | моль, % | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ar | 39,9480 | моль, % | 3,86 | 3,86 | 4,42 | 0,01 |
| H ₂ | 2,0158 | моль, % | 62,34 | 62,34 | 49,60 | 0,02 |
| N ₂ | 28,0134 | моль, % | 21,63 | 21,63 | 17,50 | 0,02 |
| NH ₃ | - | моль, % | 3,48 | 3,48 | 18,52 | 99,83 |
| Количество сухого газа | - | Кмоль/час | 26022,1 | 8869,1 | 30465,3 | 4423,4 |
| Количество сухого газа | - | м ³ /час | 582895 | 198667,8 | 682422,7 | 99084,16 |
| Количество влаги | 18,0152 | Кмоль/час | 0 | 0 | 0 | 1,5 |
| Общее Количество газа | | кг/час | 282225 | 96190 | 378415 | 75359 |
| Температура | | °C | 146 | 146 | 349 | 10 |
| Давление | | кгс/см ² | 190,5 | 190,5 | 185,1 | 15,8 |

Исходя из данных таблицы 4 формируем данные для таблицы материального баланса реакционного узла, где в приходной части два потока – поток 1 и поток 2, а в расходной части поток 3 (рисунок 19) [2].

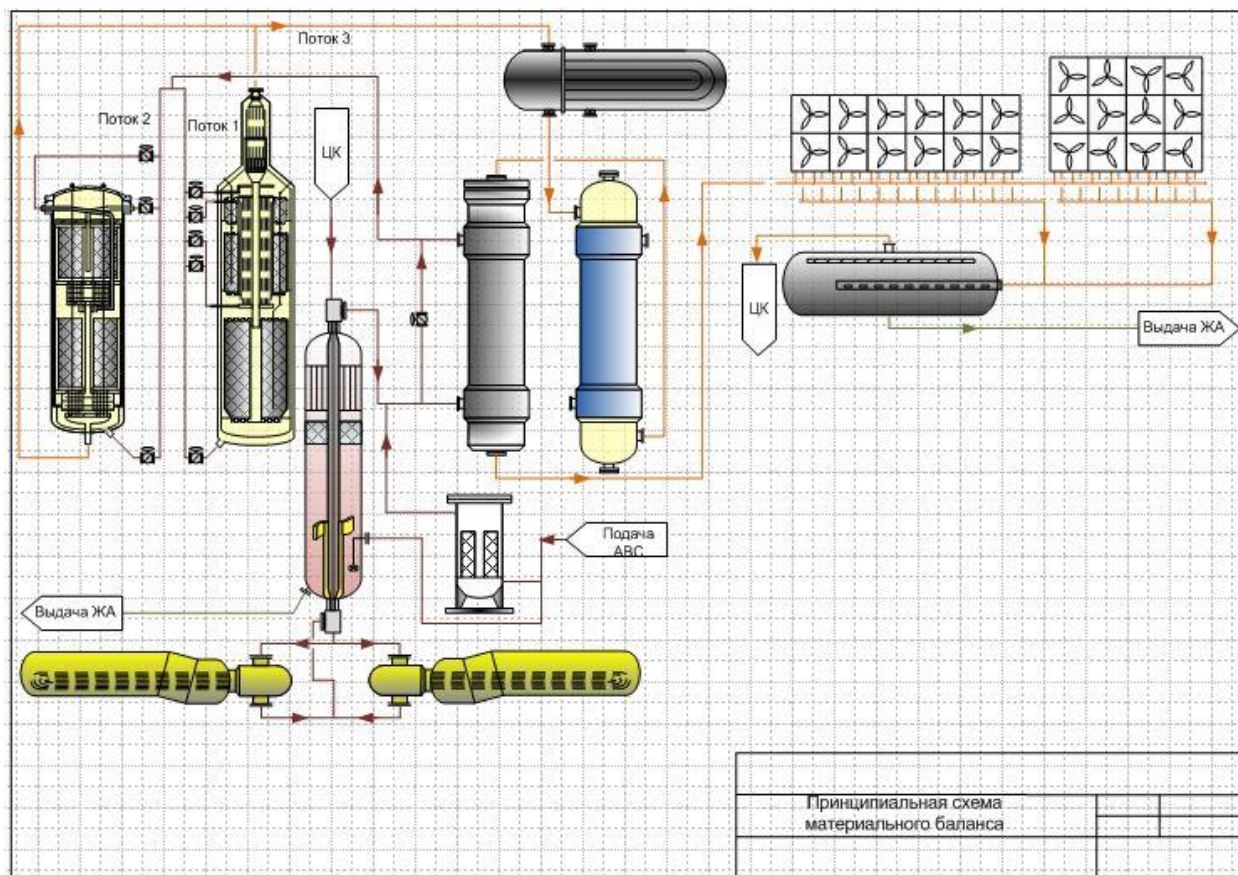


Рисунок 19 – Технологическая схема со схемой материальных потоков

Далее, после таблицы материального баланса приведем пояснения и обоснования расчетных формул.

Таблица 5 – Материальный баланс базового варианта

| Приход | | | | | Расход | | | | |
|-----------------------------------|------------|----------|----------|---------------------|-----------------------------------|------------|-----------|----------|---------------------|
| Наименование потока / вещества | мольн % | кг/ч | кмоль/ч | м ³ /час | Наименование потока / вещества | мольн % | кг/ч | кмоль/ч | м ³ /час |
| Газ в поз. 4 (1) | 100 | 282225 | 26022,1 | 582895 | Газ в поз. 5 суммарный (3) | | 378415 | 30465,3 | 682422,7 |
| CH ₄ | 8,69 | 36271,58 | 2261,32 | 50653,58 | CH ₄ | 9,96 | 37690,134 | 3034,344 | 67969,3 |
| Ar | 3,86 | 40125,89 | 1004,453 | 22499,75 | Ar | 4,42 | 16725,943 | 1346,566 | 30163,08 |
| H ₂ | 62,34 | 32444,35 | 16222,18 | 363376,7 | H ₂ | 49,6 | 187693,84 | 15110,79 | 338481,7 |
| N ₂ | 21,63 | 157675,7 | 5628,58 | 126080,2 | N ₂ | 17,5 | 66222,625 | 5331,428 | 119424 |
| NH ₃ | 3,48 | 15422,38 | 905,5691 | 20284,75 | NH ₃ | 18,52 | 70082,458 | 5642,174 | 126384,7 |
| Газ в поз. 3 (2) | 100 | 96190 | 8896,1 | 198667,8 | - | - | - | - | - |
| CH ₄ | 8,69 | 12400,06 | 773,0711 | 17264,23 | - | - | - | - | - |
| Ar | 3,86 | 13717,72 | 343,3895 | 7668,577 | - | - | - | - | - |
| H ₂ | 62,34 | 11091,66 | 5545,829 | 123849,5 | - | - | - | - | - |
| N ₂ | 21,63 | 53904,12 | 1924,226 | 42971,85 | - | - | - | - | - |
| NH ₃ | 3,48 | 5272,406 | 309,5843 | 6913,639 | - | - | - | - | - |
| Итого | | 378415 | 34918,2 | 781562,8 | Итого | - | 378415 | 30465,3 | 682422,7 |

- Исходные данные материального баланса

К исходным данным относятся общее количество газов в кг/ч, кмоль/ч, м³/ч, и состав газового потока, мольные % [1]. См. таблицу 4.

- Расчет производительности по отдельным газам.

Расчет производительности в кмоль/ч (мольная) рассчитывается исходя из общего потока газа, кмоль/ч с учётом мольной доли конкретного компонента [4].

$$F_i = F_{\text{общ}} \times N_i,$$

где F_i – мольный поток компонента, кмоль/ч

$F_{\text{общ}}$ – общий мольный поток, кмоль/ч

N_i – мольная доля компонента

Расчет производительности в м³/ч (объемная) рассчитывается исходя из общего объема потока газа, м³/ч с учётом мольной доли конкретного компонента (т.к. мольные доли и объёмные доли компонентов газов численно совпадают)

$$V_i = V_{\text{общ}} \times N_i,$$

где V_i – мольный поток компонента, кмоль/ч

$V_{\text{общ}}$ – общий мольный поток, кмоль/ч

N_i – мольная доля компонента

Средняя молекулярная масса газа.

Для расчета производительности в кг/ч (массовая) для каждого компонента необходимо рассчитать среднюю молекулярную массу газа по формуле

$$M = G_{\text{общ}}/F_{\text{общ}} = \text{кг/ч} / \text{кмоль/ч} = \text{кг/кмоль}$$

Для потоков 1, 2 и 3 данная величина составит:

1) (1) 10,8 кг/кмоль

2) (2) 10,8 кг/кмоль

3) (3) 12,4 кг/кмоль

Расчет производительности в кг/ч рассчитывается исходя из данных о мольном потоке каждого из компонентов и средней молекулярной массе газа.

Данные заносятся в таблицу 5.

3) Степень превращения (конверсия) азота и водорода в исходной азотоводородной смеси.

Общая формула расчета

$$K\% = \frac{F_{\text{прих.}} - F_{\text{расх.}}}{F_{\text{прих.}}} \times 100\% \quad (21)$$

Степень превращения (конверсия) азота.

$$K\% = \frac{F_{\text{прих.}} - F_{\text{расх.}} \left(\frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}} \right)}{F_{\text{прих.}} \left(\frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч}} \right)} \times 100\% \quad (22)$$

$$K = \frac{(5628,58 + 1924,226) - 5331,428}{5628,58 + 1924,226} \times 100\% = 29,41\%$$

Степень превращения (конверсия) водорода.

$$K\% = \frac{F_{\text{прих.}} - F_{\text{расх.}}}{F_{\text{прих.}}} \times 100\% \quad (23)$$

$$K = \frac{(16222,18 + 5545,829) - 15110,79}{16222,18 + 5545,829} \times 100\% = 30,58\%$$

Исходя из таблицы 4 и таблицы 5 количество аммиака в продуктах реакции в количестве 70082,458 кг/ч обеспечивает производительность всей установки в 75359 кг/ч по продукту, содержащему 99,8% аммиака.

Коэффициент пропорциональности 1,075.

Производительность в 75359 кг/ч соответствует $75359 \cdot 24 / 1000 = 1808,616$ т/сут или 660144,84 т/год

4.2 Материальный и тепловой балансы проектного варианта

4.2.1 Материальный баланс проектного варианта

Для расчета проектного варианта примем увеличение производительности с 1800 до 2100 т/сут.

Соответственно годовая и часовая производительность составят:

$$2100 \times 365 = 766500 \text{ т/год}$$

$$2100/24 \times 1000 = 87500 \text{ кг/ч}$$

Таким образом, производительность по конечному продукту увеличивается с 75359 кг/ч до 87500 кг/ч.

При сохранении коэффициента пропорциональности между количеством аммиака после реактора и готовым продуктом, равным 1,075, рассчитаем необходимое количество аммиака в азот водородной смеси после реактора.

$$87500 / 1,075 = 81395,34 \text{ кг/ч}$$

Дополнительно, за счёт замены катализатора и увеличения вследствие этого степени превращения исходных компонентов увеличивается содержание аммиака в азотводородной смеси с 18,52%об. по базовому варианту до 20%об. по проектному варианту. Содержание аргона и метана примем неизменным. Т.к. исходными реагентами являются азот и водород, то увеличение доли аммиака будет происходить за счёт пропорционального уменьшения их мольной доли. При этом соотношение между азотом и водородом должно остаться неизменным.

| | |
|--|-------------|
| Сумма H_2+N_2 для базового варианта, мольн.% | 67,1 |
| Соотношение H_2/N_2 | 2,83 |
| Сумма H_2+N_2 проектная | 65,62 |
| Мольн % N_2 | 17,11 |
| Мольн % H_2 | 48,506 |
| Проверка соотношения | 2,834285714 |

Расчет для таблицы материального баланса делаем с применением ПО MS Excel. (рисунок 20).

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N | O | P | Q | R | S | T |
|----|--|---------|----------|---------|-----------------|-----------------|---------|---------|---------|--------------------|-----------------|---|---------|---------|---------|---------|---|---|---|---|
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | Материальный баланс реакторного узла и расчёт основных показателей процесса | | | | | | | | | | | Коэффициент производительности по аммиаку в реакторе и на выходе из установки | | | | | | | | |
| 3 | Исходные данные | | | | | | | | | | | 1,07529 | | | | | | | | |
| 4 | Производительность по аммиаку округл | | | | | Приходная часть | | | | | Расходная часть | | | | | | | | | |
| 5 | 1800 | т/сут | | кг/ч | 1 (51) | мольн % | кг/ч | кмоль/ч | м3/час | 3 (55) | мольн % | кг/ч | кмоль/ч | м3/час | кг/ч | | | | | |
| 6 | 75000 | кг/ч | | | Газ в 601 | 100 | 282225 | 26022,1 | 582895 | Газ в 603А суммарн | | 378415 | 30465,3 | 682423 | | | | | | |
| 7 | 657000 | т/год | | 24525,4 | CH ₄ | 8,69 | 36271,6 | 2261,32 | 50653,6 | CH ₄ | 9,96 | 37690,1 | 3034,34 | 67969,3 | 37690,1 | | | | | |
| 8 | Производительность по амми | | | | 10893,9 | Ar | 3,86 | 40125,9 | 1004,45 | 22499,7 | Ar | 4,42 | 16725,9 | 1346,57 | 30163,1 | 16725,9 | | | | |
| 9 | 75359 | кг/ч | | 175939 | H ₂ | 62,34 | 32444,4 | 16222,2 | 363377 | H ₂ | 49,6 | 187694 | 15110,8 | 338482 | 187694 | | | | | |
| 10 | 1808,6 | т/сут | | 61045,3 | N ₂ | 21,63 | 157676 | 5628,58 | 126080 | N ₂ | 17,5 | 66222,6 | 5331,43 | 119424 | 66222,6 | | | | | |
| 11 | 660144,8 | т/год | | 9821,43 | NH ₃ | 3,48 | 15422,4 | 905,569 | 20284,7 | NH ₃ | 18,52 | 70082,5 | 5642,17 | 126385 | 70082,5 | | | | | |
| 12 | | | | 282225 | Газ в 601А | | 281940 | 26022,1 | 582895 | | | | 30465,3 | 682423 | 378415 | | | | | |
| 13 | Средняя ММ газа | | | | 2 (52) | 100 | 96190 | 8896,1 | 198668 | | | | | | | | | | | |
| 14 | 1 (51) | 10,8 | кг/кмоль | 8358,91 | CH ₄ | 8,69 | 12400,1 | 773,071 | 17264,2 | | | | | | | | | | | |
| 15 | 2 (52) | 10,8 | кг/кмоль | 3712,93 | Ar | 3,86 | 13717,7 | 343,389 | 7668,58 | | | | | | | | | | | |
| 16 | 3 (55) | 12,4 | кг/кмоль | 59964,8 | H ₂ | 62,34 | 11091,7 | 5545,83 | 123850 | | | | | | | | | | | |
| 17 | | | | 20805,9 | N ₂ | 21,63 | 53904,1 | 1924,23 | 42971,8 | | | | | | | | | | | |
| 18 | Молярные массы га | | | | 3347,41 | NH ₃ | 3,48 | 5272,41 | 309,584 | 6913,64 | | | | | | | | | | |
| 19 | CH ₄ | 16,04 | кг/кмоль | 96190 | | | 96386 | 8896,1 | 198668 | | | | | | | | | | | |
| 20 | Ar | 39,948 | кг/кмоль | | Итого | | 378415 | 34918,2 | 781563 | Итого | | 378415 | 30465,3 | 682423 | | | | | | |
| 21 | H ₂ | 2 | кг/кмоль | | | | 378326 | | | | | | | | | | | | | |
| 22 | N ₂ | 28,0134 | кг/кмоль | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 23 | NH ₃ | 17,0306 | кг/кмоль | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 24 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 25 | Содержание аммиака в синтезгазе (3) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 26 | 18,52 %об | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N | O | P | Q | R | S | T | U | |
|----|--|---------|----------|---------|-----------------|-----------------|---------|---------|---------|--------------------|-----------------|---|---------|---------|---------|--|---|---|---|---|--|---------|
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | Материальный баланс реакторного узла и расчёт основных показателей процесса | | | | | | | | | | | Коэффициент производительности по аммиаку в реакторе и на выходе из установки | | | | | | | | | | |
| 3 | Исходные данные | | | | | | | | | | | 1,07529 | | | | | | | | | | |
| 4 | Производительность по аммиаку | | | | | Приходная часть | | | | | Расходная часть | | | | | Молярный объем с учетом температуры и давления | | | | | 20,7981 | |
| 5 | 2100 | т/сут | | кг/ч | 1 (51) | мольн % | кг/ч | кмоль/ч | м3/час | 3 (55) | мольн % | кг/ч | кмоль/ч | м3/час | кг/ч | | | | | | Молярный объем с учетом температуры и давления | 22,4 |
| 6 | 87500 | кг/ч | | | Газ в 601 | 100 | 303445 | 25935,4 | 580954 | Газ в 603А суммарн | | 406867 | 32811,8 | 682423 | | | | | | | Сумма Н+N базовая | 67,1 |
| 7 | 766500 | т/год | | 26369,3 | CH ₄ | 8,69 | 26369,3 | 2253,79 | 50484,9 | CH ₄ | 9,96 | 40523,9 | 3268,06 | 67969,3 | 40523,9 | | | | | | Соотношение Н/Н | 2,83429 |
| 8 | Производительность по амми | | | | 11713 | Ar | 3,86 | 11713 | 1001,11 | 22424,8 | Ar | 4,42 | 17983,5 | 1450,28 | 30163,1 | 17983,5 | | | | | Сумма Н+N проектн | 65,62 |
| 9 | 81373,4 | | | 189167 | H ₂ | 62,34 | 189167 | 16168,2 | 362167 | H ₂ | 48,51 | 197355 | 15915,7 | 331016 | 197355 | | | | | | Азот | 17,114 |
| 10 | | | | 65635,1 | N ₂ | 21,63 | 65635,1 | 5609,83 | 125660 | N ₂ | 17,11 | 69631,2 | 5615,42 | 116790 | 69631,2 | | | | | | Водород | 48,506 |
| 11 | | | | 10559,9 | NH ₃ | 3,48 | 10559,9 | 902,553 | 20217,2 | NH ₃ | 20 | 81373,4 | 6562,37 | 136485 | 81373,4 | | | | | | Проверка соотноше | 2,83429 |
| 12 | | | | 303445 | Газ в 601А | | 303445 | 25935,4 | 580954 | | 100 | | 32811,8 | 682423 | 406867 | | | | | | | |
| 13 | Средняя ММ газа | | | | 2 (52) | 100 | 103422 | 8915,71 | 199712 | | | | | | | | | | | | | |
| 14 | 1 (51) | 11,7 | кг/кмоль | 8987,39 | CH ₄ | 8,69 | 12427,4 | 774,775 | 17355 | | | | | | | | | | | | | |
| 15 | 2 (52) | 11,6 | кг/кмоль | 3992,1 | Ar | 3,86 | 13748 | 344,146 | 7708,88 | | | | | | | | | | | | | |
| 16 | 3 (55) | 12,4 | кг/кмоль | 64473,4 | H ₂ | 62,34 | 11116,1 | 5558,05 | 124500 | | | | | | | | | | | | | |
| 17 | | | | 22370,2 | N ₂ | 21,63 | 54022,9 | 1928,47 | 43197,7 | | | | | | | | | | | | | |
| 18 | Молярные массы га | | | | 3599,09 | NH ₃ | 3,48 | 5284,03 | 310,267 | 6949,97 | | | | | | | | | | | | |
| 19 | CH ₄ | 16,04 | кг/кмоль | 103422 | | | 96598,4 | 8915,71 | 199712 | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | Ar | 39,948 | кг/кмоль | | Итого | | 406867 | 34851,1 | 780666 | Итого | | 406867 | 32811,8 | 682423 | | | | | | | | |
| 21 | H ₂ | 2 | кг/кмоль | | | | 400043 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 22 | N ₂ | 28,0134 | кг/кмоль | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 23 | NH ₃ | 17,0306 | кг/кмоль | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 24 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 25 | Содержание аммиака в синтезгазе (3) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 26 | 20 %об | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Рисунок 20 –Элемент ПО Ms Excel с расчетом материального баланса базового и проектного варианта.

Результат заносим в таблицу 6.

Таблица 6 – Материальный баланс проектного варианта

| Приход | | | | | Расход | | | | |
|--------------------------------|---------|-----------|----------|---------------------|--------------------------------|---------|----------|---------|---------------------|
| Наименование потока / вещества | мольн % | кг/ч | кмоль/ч | м ³ /час | Наименование потока / вещества | мольн % | кг/ч | кмоль/ч | м ³ /час |
| Газ в 601 (1) | 100 | 303444,5 | 25935,4 | 580953,7 | Газ в 603А суммарный (3) | | 406866,8 | 32811,8 | 682422,7 |
| CH ₄ | 8,69 | 26369,3 | 2253,7 | 50484,8 | CH ₄ | 9,96 | 40523,9 | 3268,0 | 67969,3 |
| Ar | 3,86 | 11712,96 | 1001,1 | 22424,8 | Ar | 4,42 | 17983,5 | 1450,3 | 30163,1 |
| H ₂ | 62,34 | 189167,35 | 16168,1 | 362166,5 | H ₂ | 48,51 | 197354,8 | 15915,7 | 331015,9 |
| N ₂ | 21,63 | 65635,1 | 5609,8 | 125660,3 | N ₂ | 17,11 | 69631,2 | 5615,4 | 116789,9 |
| NH ₃ | 3,48 | 10559,9 | 902,5 | 20217,2 | NH ₃ | 20,0 | 81373,4 | 6562,4 | 136484,5 |
| Газ в 601А (2) | 100 | 103422,2 | 8915,7 | 199711,9 | | | | | |
| CH ₄ | 8,69 | 12427,4 | 774,8 | 17354,96 | | | | | |
| Ar | 3,86 | 13747,9 | 344,1 | 7708,9 | | | | | |
| H ₂ | 62,34 | 11116,1 | 5558,1 | 124500,4 | | | | | |
| N ₂ | 21,63 | 54022,9 | 1928,5 | 43197,7 | | | | | |
| NH ₃ | 3,48 | 5284,0 | 310,3 | 6949,97 | | | | | |
| Итого | | 406866,8 | 34851,14 | 780665,6 | Итого | | 406866,8 | 32811,8 | 682422,7 |

Таким образом, при увеличении производительности установки синтеза аммиака с 1800 до 2100 т/сут нагрузка на узел синтеза увеличивается с 378415 кг/ч до 406866,8 кг/ч.

4.2.2 Тепловой баланс проектного варианта

Тепловой баланс рассчитывается из данных материального баланса с целью обоснования внесения изменений по причине увеличения тепловой нагрузки на стадию конденсации аммиака из отходящих газов. В частности, изменения касаются воздушного холодильника поз. 8, теплообменной поверхности которого будет не хватать после повышения нагрузки, в связи, с чем данные аппараты воздушного охлаждения будут заменены на новые аппараты поз. 8 испарительного типа, которые будут иметь более высокую поверхность теплообмена и более низкое сопротивление по стороне технологического газа, с тем, чтобы ограничить повышение перепада давления в контуре синтеза.

1) Исходные данные для расчета теплового баланса.

Действующее теплообменное оборудование разделено на два блока и имеет следующие характеристики.

Теплообменный блок №1. Материал исполнения – углеродистая сталь, сплав алюминия. Блок состоит из 6-ти горизонтальных аппаратов с двумя осевыми вентиляторами, установленными под каждым аппаратом. Рабочее давление в трубках 27,47 МПа (280 кгс/см²). Максимально рабочая температура среды 100°С.

Характеристика одного аппарата: число секций – три, диаметр трубок – 25x4,5 мм, число трубок – 138 шт. Длина оребренной трубы – 8000 мм, поверхность теплообмена по оребренным трубкам $850 \times 3 = 2550 \text{ м}^2$.

Теплообменный блок №2. Материал исполнения – сталь 20. Блок состоит из 4-х аппаратов, снабженных осевыми вентиляторами. Диаметр трубок 25x4,5 мм, число трубок 192 шт. Поверхность теплообмена по оребренным трубкам 1825 м^2

Итого площадь теплообмена составляет: $S = 6 \times 2550 \text{ м}^2 + 4 \times 1825 \text{ м}^2 = 15300 \text{ м}^2 + 7300 \text{ м}^2 = 22600 \text{ м}^2$.

Увеличение содержания аммиака с 18,52 в базовом до 20,0% мольн. в проектном варианте за счёт применяемых технических решений позволяет

увеличить массовое содержание аммиака с 70082,458 кг/ч до 81373,4 кг/ч.

Для удобства проведения расчетов сформируем таблицу 7 для сравнения состава выходящих потоков базового и проектного вариантов.

Одновременно производит увеличение нагрузки по остальным компонентам и, соответственно, для итогового газового потока, меняется теплосодержание.

Таблица 7 – Материальный баланс расходной части базового и проектного вариантов

| Наименование потока / вещества | Базовый вариант | | | Проектный вариант | | |
|--------------------------------|-----------------|-----------|----------|-------------------|----------|---------|
| | моль. % | кг/ч | кмоль/ч | моль. % | кг/ч | кмоль/ч |
| Газ в 5 суммарный (3) | | 378415 | 30465,3 | | 406866,8 | 32811,8 |
| CH ₄ | 9,96 | 37690,134 | 3034,344 | 9,96 | 40523,9 | 3268,0 |
| Ar | 4,42 | 16725,943 | 1346,566 | 4,42 | 17983,5 | 1450,3 |
| H ₂ | 49,6 | 187693,84 | 15110,79 | 48,51 | 197354,8 | 15915,7 |
| N ₂ | 17,5 | 66222,625 | 5331,428 | 17,11 | 69631,2 | 5615,4 |
| NH ₃ | 18,52 | 70082,458 | 5642,174 | 20,0 | 81373,4 | 6562,4 |
| Итого | 100,0 | 378415 | 30465,3 | 100,0 | 406866,8 | 32811,8 |

Таким образом, для расчета прироста тепловой нагрузки необходимо рассчитать теплосодержание продуктов.

Теплосодержание рассчитывается по формуле:

$$Q_i = C_p \times m(G) \times t, \text{ где}$$

Q_i – теплосодержание конкретного вещества;

C_p – теплоемкость вещества, кДж/кг×град;

$m(G)$ – масса (m) или массовый расход (G) вещества

t – текущая температура вещества, град.

Дополним исходные данные справочными значениями теплоемкости при температуре на выходе из реактора 350 °С и давлении 185 кгс/см².

Теплоемкость аммиака – 3,475 кДж/кг×град

Теплоемкость азота – 1,121 кДж/кг×град

Теплоемкость водорода – 14,55 кДж/кг×град

Теплоемкость метана – 3,086 кДж/кг×град

Теплосодержанием аргона пренебрегаем из-за его низкого содержания

- Рассчитаем теплосодержание продуктов для базового варианта.

$$Q_{\text{Метан}} = C_p \times m(G) \times t = 3,086 \text{ кДж/кг} \times \text{град} \times 37690 \text{ кг/ч} \times 350 \text{ С} = \\ = 40\,708\,969 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{Водород}} = C_p \times m(G) \times t = 14,55 \text{ кДж/кг} \times \text{град} \times 187693 \text{ кг/ч} \times 350 \text{ С} = \\ = 955\,826\,603 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{Азот}} = C_p \times m(G) \times t = 1,121 \text{ кДж/кг} \times \text{град} \times 66222 \text{ кг/ч} \times 350 \text{ С} = \\ = 25\,982\,202 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{Аммиак}} = C_p \times m(G) \times t = 3,475 \text{ кДж/кг} \times \text{град} \times 70082 \text{ кг/ч} \times 350 \text{ С} = \\ = 85\,237\,233 \text{ кДж/ч}$$

$$\sum Q_{\text{Базовый}} = Q_{\text{Метан}} + Q_{\text{Водород}} + Q_{\text{Азот}} + Q_{\text{Аммиак}} = 1\,107\,755\,006 \text{ кДж/ч}$$

- Рассчитаем теплосодержание продуктов для проектного варианта.

$$Q_{\text{Метан}} = C_p \times m(G) \times t = 3,086 \text{ кДж/кг} \times \text{град} \times 40523,9 \text{ кг/ч} \times 350 \text{ С} = \\ = 43\,769\,864 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{Водород}} = C_p \times m(G) \times t = 14,55 \text{ кДж/кг} \times \text{град} \times 197354,8 \text{ кг/ч} \times 350 \text{ С} = \\ = 1\,005\,029\,319 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{Азот}} = C_p \times m(G) \times t = 1,121 \text{ кДж/кг} \times \text{град} \times 69631,2 \text{ кг/ч} \times 350 \text{ С} = \\ = 27\,319\,801 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{Аммиак}} = C_p \times m(G) \times t = 3,475 \text{ кДж/кг} \times \text{град} \times 81373,4 \text{ кг/ч} \times 350 \text{ С} = \\ = 98\,970\,398 \text{ кДж/ч}$$

$$\sum Q_{\text{Проектный}} = Q_{\text{Метан}} + Q_{\text{Водород}} + Q_{\text{Азот}} + Q_{\text{Аммиак}} = 1\,175\,089\,382 \text{ кДж/ч}$$

$$\Delta Q = \sum Q_{\text{Проектный}} - \sum Q_{\text{Базовый}} = 67\,334\,377 \text{ кДж/ч}$$

- Увеличение теплоты за счет теплового эффекта

Согласно справочным данным удельный тепловой эффект получения аммиака при рабочих условиях составляет 111,6 кДж/моль

Теплота реакции составляет:

$$Q_p = q \times \Delta n,$$

где Q_p – теплота реакции, кДж;

q – удельный тепловой эффект реакции, кДж/моль;

Δn – увеличение количества продукта реакции, моль.

Аммиак присутствует во входящем потоке с рециклом, поэтому считаем увеличение количества аммиака в процессе синтеза.

Для базового варианта увеличение количества аммиака в процессе синтеза составляет:

$$5642,174 - 905,5691 - 309,5843 = 4427,0206 \text{ кмоль/ч}$$

Тепловой эффект реакции составит:

$$Q_{\text{рБаз}} = q \times \Delta n = 111,6 \text{ кДж/моль} \times 4427,02 \times 10^3 = 494\,055\,432 \text{ кДж/ч}$$

Для проектного варианта увеличение количества аммиака в процессе синтеза составляет:

$$6562,4 - 902,5 - 310,3 = 5349,6 \text{ кмоль/ч}$$

Тепловой эффект реакции составит:

$$Q_{\text{рПроект}} = q \times \Delta n = 111,6 \text{ кДж/моль} \times 5349,6 \times 10^3 = 597\,015\,360 \text{ кДж/ч}$$

$$\Delta Q_{\text{р}} = Q_{\text{рПроект}} - Q_{\text{рБаз}} = 597\,015\,360 - 494\,055\,432 = 102\,959\,928 \text{ кДж/ч}$$

5) Суммарное увеличение теплового эффекта составит

$$\sum \Delta Q = \Delta Q + \Delta Q_{\text{р}} = 67\,334\,377 \text{ кДж/ч} + 102\,959\,928 = 170\,294\,305 \text{ кДж/ч}$$

Что относительно исходного теплосодержания базового варианта составляет:

$$\Delta Q\% = \frac{\sum \Delta Q}{\sum Q_{\text{Базовый}}} \times 100\% = \frac{170\,294\,305}{1\,107\,755\,006} \times 100\% = 15,37\%$$

Таким образом общая поверхность теплообмена при сохранении коэффициентов теплопередачи увеличивается с 22600 м² до:

$$S' = S + S \times 15,37\% / 100\% = 22600 + 3473,62 = 26073,62 \text{ м}^2.$$

Учитывая, что блок 1 и блок 2 состоят из нескольких единиц оборудования с площадью поверхности теплообмена от 1850 до 2550 м², то

увеличение на 3473,62 м² обосновывает необходимость применения как минимум одного дополнительного теплообменного аппарата испарительного типа с увеличенной поверхностью теплообмена.

4.3. Расчет дополнительной колонны синтеза аммиака

Равновесный процент аммиака для стехиометрической азотоводородной смеси может быть вычислен из следующего уравнения [6]:

$$C_{NH_3}^2 - 200 * C_{NH_3} - \frac{308\sqrt{K_p}}{P_{эф}} * C_{NH_3} + 10^4 = 0, \quad (24)$$

где $C_{NH_3}^2$ – равновесная концентрация NH₃, об. %;

K_p – константа равновесия реакции синтеза NH₃;

$P_{эф}$ – эффективное (полезное) давление азотоводородной смеси, ат;

Эффективное (полезное) давление азотоводородной смеси определяется по формуле:

$$P_{эф} = P(1 - I), \quad (25)$$

где P – давление в колонне синтеза, равное 19,15*10⁶ Па (195 ат);

I – содержание инертных примесей в газе на входе в колонну, равное 0,1 объемных долей.

Подставляем значение величин в уравнение (25):

$$P_{эф} = 19,15 * 10^6 * (1 - 0,1) = 17,235 * 10^6 \text{ Па} = 172,35 \text{ ат}$$

Синтез аммиака происходит по реакции (20), для которой можно записать

$$\lg\sqrt{K_p} = -\frac{2074.8}{T} + 2,49431 * \lg T + \beta * T - 1,8564 * 10^{-7} * T^2 + J \quad (26)$$

где T – средняя температура контактирования на выходе (T = 510°C), К;

$\beta = 1,256 * 10^4$ при $191,15 * 10^6$ Па = 195 ат;

J – интегральная константа, равная -2,66.

$$\lg\sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{783} + 2,49431 * \lg 783 + 1,256 * 10^4 * 783 - 1,8564 * 10^{-7} * 783^2 + 2,16$$

откуда

$$\sqrt{K_p} = 241$$

Подставляя значение Rэф и Kp в уравнение (24), определяем равновесную концентрацию NH₃ для стехиометрической азотоводородной смеси при $17,235 * 10^6$ Па (17235 ат):

$$C_{NH_3}^2 - 200 * C_{NH_3} - \frac{308 * 246}{172,35} * C_{NH_3} + 10^4 = 0$$

$$C_{NH_3}^2 = 24,6\%$$

Процентное содержание аммиака в газовой смеси после конденсации определяем по формуле Ларсона и Блэка:

$$\lg C_{NH_3} = 4,1852 + \frac{5,98788}{\sqrt{P}} - \frac{1099,54}{T} \quad (27)$$

где P – общее давление в аппарате, ат;

T – температура газовой смеси на выходе из аппарата, К.

Содержание NH₃ в газовой смеси после водяного конденсатора, %,

$$\lg C''_{NH_3} = 4,1852 + \frac{5,98788}{\sqrt{185}} - \frac{1099,54}{300} = 0,966,$$

$$C_{NH_3}'' = 9,24,$$

где 185 ат соответствуют $188 \cdot 10^6$ Па.

На выходе испарителя содержание NH_3 , %,

$$\lg C_{NH_3}''' = 4,1852 + \frac{5,98788}{\sqrt{180}} - \frac{1099,54}{270} = 0,56$$

$$C_{NH_3}'' = 3,63$$

где 180 ат соответствуют $186 \cdot 10^6$ Па.

Содержание аммиака в газовой смеси на выходе из колонны синтеза определяем по формуле Волкова:

$$C_{NH_3}^K = A * v^{-0,278} \quad (28)$$

где A – коэффициент, зависящий от давления и температуры (при $170 \cdot 10^6$ Па (173 ат) и $510^\circ C$ равен 302);

v – объемная скорость газовой смеси на входе в колонну синтеза, равная 9940 ч^{-1} .

Подставляем значение величин в формулу (28):

$$C_{NH_3}^K = 302 * 9940^{-0,278} = 23,37\%.$$

По формуле (28) выход аммиака несколько завышен. Поэтому вводится коэффициент в пределах 0,7–0,9. С учетом поправки, равной 0,86, процентное содержание аммиака в газовой смеси на выходе из колонны синтеза составляет, %,

$$C_{NH_3}' = 0,86 * 23,37 = 20,1.$$

Образование аммиака в колонне синтеза следующее, %:

$$a = \frac{C'_{NH_3} - C'''_{NH_3}}{100 + C'_{NH_3}} \quad (29)$$

$$a = \frac{20,1 - 3,63}{100 + 3,63} * 100 = 15,9\%$$

Сокращение объема газовой смеси вследствие синтеза NH_3 в колонне определяем по формуле:

$$\sigma = \frac{100 + C'''_{NH_3}}{100 + C'_{NH_3}} \quad (30)$$

$$\sigma = \frac{100 + 3,63}{100 + 20,1} = 0,862$$

Производительность колонны синтеза, отнесенную к 1 м³ катализатора, определяем по формуле, кг/ч,

$$q = 0,77 * v * a * \sigma \quad (31)$$

$$q = 0,77 * 9940 * 0,159 * 0,862 = 1049$$

где 0,77 – плотность газообразного NH_3 , кг/м³;

v – объемная скорость газовой смеси, ч⁻¹;

a – образование аммиака в колонне, в долях единицы.

Определим необходимый объем катализатора для синтеза 12,5 т аммиака в час, м³:

$$V_{\text{кат}} = \frac{Q_{\text{к}} * 1000}{q} \quad (32)$$

$$V_{\text{кат}} = \frac{12,5 * 1000}{1049} = 11,916 \text{ м}^3 \approx 12 \text{ м}^3$$

где $Q_{\text{к}}$ – производительность колонны синтеза, т/ч.

С учетом запаса 50% примем 18 м^3

Для определения высоты катализаторной коробки примем колонну синтеза аксиально-радиального типа. Ранее было рассчитано количество необходимого катализатора, которое составляет 18 м^3 . Примем, что катализатор располагается на одной катализаторной полке. Такое распределение катализатора произведено с целью поддержания оптимальной температуры и исключения перегрева катализатора вследствие экзотермичности реакции синтеза. Температура в реакторе синтеза поднимается от 360 до 510°C .

Диаметр центральной трубы определяется по следующей формуле [6]:

$$D = \sqrt{\frac{4G}{\pi * \omega * \rho}} = \sqrt{\frac{4V}{\pi * \omega}} \quad (33)$$

где G – массовый расход газовой смеси, кг/с;

V – объемный расход газовой смеси, $\text{м}^3/\text{с}$; ω – скорость газа в трубе, м/с;

$\rho_{\text{см}}$ – средняя плотность газовой смеси в центральной трубе, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Из расчета материального баланса объемный расход газовой смеси, выходящей со второй катализаторной корзины и проходящей через центральную трубу, составляет $V_0 = 682422,7 \text{ м}^3/\text{ч}$, а газовой смеси, проходящей через первую катализаторную корзину, – $705407,50 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Объемный расход газа при рабочих условиях определяется по следующему уравнению:

$$V = V_o * \frac{P_o * T}{T_o * P} \quad (34)$$

где V_o – объемный расход при нормальных условиях, м³/ч;

$T_o = 273$ К – температура при нормальных условиях;

$P_o = 1,013 \cdot 10^5$ Па и давление при нормальных условиях; $P = 19,15$ МПа – рабочее давление.

Средняя температура газа на первой полке, °С:

$$t_{cp1} = \frac{360+510}{2} = 435^\circ\text{C}$$

Объемный расход газа на первой полке, м³/ч:

$$V_1 = 705\,407,50 * \frac{1,013 \cdot 10^5 * 708}{273 * 19,15 * 10^6} = 9680$$

Средняя температура газа на второй полке, °С:

$$t_{cp2} = \frac{350+500}{2} = 425^\circ\text{C}$$

Объемный расход газа на второй полке, м³/ч:

$$V_2 = 682422,7 * \frac{1,013 \cdot 10^5 * 698}{273 * 19,15 * 10^6} = 9230.$$

На основании экспериментальных и эксплуатационных исследований внутренний диаметр катализаторной коробки принят $D_{кор} = 1800$ мм = 1,8 м.

Скорость газа в центральной трубе первой и второй полок $\omega = 8$ м/с.

Тогда диаметр центральной трубы в зоне первой и второй полки будет равен, м:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 2,7}{3,14 \cdot 8}} = 0,66.$$

Принимаем трубу $\varnothing 720 \times 9$ мм, тогда поперечное сечение полки, заполненное катализатором, будет равно, м²,

$$S = \frac{\pi}{4} (D_{кор}^2 - D_{труб}^2) \quad (35)$$

$$S = \frac{3,14}{4} (1,8^2 - 0,72^2) = 2,14.$$

Принимаем коэффициент неравномерности катализатора и установку байпасных труб $\alpha = 0,85$. Объем катализатора на 1-й полке составляет 8 м³, а на 2-й – 4 м³. Высота полки катализатора определяется по формуле:

$$H_{кор} = \frac{V_{кат}}{S \cdot \alpha} \quad (36)$$

Высота 1-й полки катализатора, м:

$$H_{кор} = \frac{18}{2,14 \cdot 0,85} = 9,9.$$

Для определения диаметра и высоты колонны синтеза аммиака [6] необходимо задаться зазором между катализаторной коробкой и внутренним диаметром корпуса колонны и запасом высоты для размещения встроенного теплообменника. Тогда диаметр колонны синтеза аммиака рассчитывается следующим образом, м:

$$D = D_{кор} + 2\delta_{ст} + 2\delta_{зазора} \quad (37)$$

где $\delta_{ст} = 15 \text{ мм} = 0,15 \text{ м}$ – толщина стенки колонны синтеза;

$\delta_{зазора} = 120 \text{ мм} = 0,12 \text{ м}$ – величина зазора между внутренним диаметром катализаторной корзины и капсулой.

$$D = 1,8 + 2 * 0,15 + 2 * 0,12 = 2,34.$$

Высота цилиндрической части корпуса колонны составит, м:

$$H_{ц} = 1,25 * H_{кор} \quad (38)$$

где 1,25 – запас высоты на размещение встроенного теплообменника.

$$H_{ц} = 1,25 * 9,9 = 12,38.$$

С учетом высоты крышки, днища и теплообменника полная высота колонны составляет, м:

$$H_{кол} = H_{ц} + H_{дн} + H_{кр} \quad (39)$$

$$H_{кол} = 12,38 + 1,8 + 3,2 = 16,38.$$

Таким образом, в заключении можно отметить, что произведенные расчеты подтверждают эффективность принятых ранее технических решений, направленных на совершенствование технологического процесса синтеза аммиака. При этом габариты новой дополнительной колонны синтеза аммиака составляют:

- высота колонны составляет 16,38 м.;
- диаметр колонны составляет 2,34 м.

5 Экономическая эффективность проекта

Целью разработки данного проекта является увеличение удельной производительности агрегата с 1800 до 2100 тонн в сутки. Строительство новых агрегатов нуждается в больших материальных затратах, требует много времени на строительство и запуск производства и имеет большой срок окупаемости. В связи с данными причинами разработан более рентабельный проект увеличения удельной производительности агрегата.

Экономический эффект от повышения производительности

На сегодняшний день примерная стоимость 1 тонны аммиака на рынке составляет 28 000 руб. Таким образом, экономический эффект от повышения производительности составит:

$$Э_{пр} = Ц_{NH_3} \cdot N_{доп} \cdot 365 \cdot K_{пр} = 28000 \cdot 300 \cdot 365 \cdot 0,6 = 1\,839\,600\,000 \text{ руб.},$$

где $Ц_{NH_3}$ – стоимость одной тонны аммиака, рублей;

$N_{доп}$ – дополнительный объем производимого аммиака в сутки от реализации проекта, 300 тонн;

$K_{пр}$ – коэффициент, учитывающий простой оборудования, в том числе связанный с ремонтными работами.

Экономические издержки при применении данной технологии.

Применение данной технологии приведет к увеличению издержек при производстве аммиака, связанных с увеличением расходов на использование нового катализатора и увеличения фонда оплаты труда:

$$З_{изд} = З_{кат} + З_{фот} = 75\,000\,000 + 6 \cdot 48\,983 \cdot 12 \cdot 1,302 = 79\,591\,862 \text{ руб.},$$

где $З_{кат}$ – затраты на катализатор в год, рублей;

$З_{фот}$ – затраты, связанные с необходимостью увеличения фонда оплаты труда (расчет исходя из необходимости введения 6-х дополнительных сотрудников с средней заработной платой по Самарской области 48 983 рублей месяц и стандартными социальными отчислениями 30,2%), рублей.

Необходимые капитальные вложения. При реализации проекта

необходимо произвести капитальные расходы, направленные на создание дополнительных производственных мощностей в технологическом процессе производства аммиака за счет введения нового оборудования:

- Колонна синтеза фирмы «Касаль» – 650 000 тыс. рублей;
- Аппараты воздушного охлаждения – 400 000 тыс. рублей;
- Соединительная арматура, система трубопроводов, система управления – 50 000 тыс. рублей;
- Катализатор АмоМах10н в количестве 18 м² фирма «Клариант» (пуско-наладка, отладка технологии) – 75 000 тыс. рублей.

Таким образом, необходимые капитальные вложения составят:

$$K_{\text{ап}} = 1\,175\,000\,000 \text{ руб.}$$

Расчет суммарного экономического эффекта от реализации проекта.

Расчет ведется по «Методическому пособию для расчета экономического эффекта от использования изобретений и рационализаторских предложений», Москва, ВНИИПИ.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{пр}} - \mathcal{Z}_{\text{изд}} - K_{\text{ап}},$$

где \mathcal{E} – экономическое преимущество предлагаемого варианта перед базовым,

$\mathcal{E}_{\text{пр}}$ – доп. эконом. эффект от повышения производительности;

$\mathcal{Z}_{\text{изд}}$ – дополнительные затраты по предлагаемому варианту;

$K_{\text{ап}}$ – затраты при реализации проекта (капитальные вложения).

Подставив данные в ф. 3.1. получим:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{пр}} - \mathcal{Z}_{\text{изд}} - K_{\text{ап}} &= 1\,839\,600\,000 - 79\,591\,862 - 1\,175\,000\,000 = \\ &= 585\,008\,138. \end{aligned}$$

Суммарный экономический эффект от реализации проекта в первый год эксплуатации составит:

$$\mathcal{E} = 585\,008\,138 \text{ руб.}$$

Таким образом, срок окупаемости капитальных вложений составляет менее года с положительным экономическим эффектом более 580 млн. рублей.

Заключение

За последние несколько лет объемы производства аммиака значительно возросли. И тенденция к росту не уменьшается. В настоящее время во всем мире создаются производства с огромной мощностью, так как продукция, получаемая с помощью аммиака, обладает высоким спросом по всему миру и играет важнейшую роль в сельскохозяйственной промышленности, которая оказывает основное влияние на благосостояние страны и населения, что является важнейшей целью для государства.

В результате проведения данной научной работы были разработаны и внесены изменения в принципиальную технологическую схему синтеза аммиака, что позволило увеличить удельную производительность агрегата с 1800 до 2100 тонн в сутки, так же сократить энергию на цикл синтеза, конденсацию аммиака и уменьшить негативное воздействие на окружающую среду.

В ходе работы над магистерской диссертацией были решены следующие задачи:

- произведен аналитический обзор по теме исследование;
- предложены изменения в принципиальной технологической схеме синтеза аммиака;
- подобрана и рассчитана дополнительная колонна синтеза аммиака;
- осуществлен подбор катализатора, обеспечивающего высокую конверсию синтез-газа в аммиак;
- произведен анализ и подбор аппаратов воздушного охлаждения;
- выполнены необходимые технологические расчеты;
- произведено экономическое обоснование реализации проекта.

По результатам исследования опубликована статья:

Сухов Д.А. Способ увеличения производительности агрегата синтеза аммиака / Д.А. Сухов // Sciences of Europe – 2021 май №71.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Айнштейн, В.Г. Процессы и аппараты химической технологии. Общий курс. В 2 книгах. Книга 1 [Электронный ресурс] : учебник / В.Г. Айнштейн [и др.] ; под ред. В.Г. Айнштейна. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2018. – 916 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/101837>.
2. Аникушин, С.А. Постоянный технологический регламент № ТР-11-1 производства аммиака АМ-70 цеха № 11 ПАО «КуйбышевАзот» / С.А. Аникушин, С.Я. Садивский, Н.И. Невская – Тольятти, 2013. – 592 с.
3. Арутюнов, В. С. Окислительная конверсия метана / В. С. Арутюнов, О. В. Крылов // Успехи химии. 2005. - Т. 74. - № 12. - С. 1111-1137.
4. Атманских, И.Н. Химическая технология : учеб.-метод. пособие [Электронный ресурс] / И.Н. Атманских, С.С. Нохрин, А.Р. Шарфутдинов. – Электрон. дан. – Екатеринбург : УрФУ, 2015. – 120 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/98426>.
5. Баранов, Д.А. Процессы и аппараты химической технологии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Д.А. Баранов. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2018. – 408 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/98234>.
6. Гаврилюк, А. Н. Технология связанного азота и азотных удобрений. Практикум : учебно-методическое пособие для студентов вузов по спец. 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий" специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей» / А. Н. Гаврилюк, О. Б. Дормешкин. - Минск : БГТУ, 2018. - 161 с.
7. Голосман, Е. З. Инновационные катализаторы для химической, нефтехимической, металлургической и других отраслей промышленности / Е. З. Голосман, А. В. Дульнев, В. Н. Ефремов, М. А. Круглова // Катализ в промышленности. – 2017. – Т. 17, №6. – С. 487 – 493.

8. Гороновский, И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некрич. – М. : Наукова думка, 1987. – 984 с.
9. ГОСТ-6221-90. Аммиак безводный сжиженный.
10. Общая химическая технология. Основные концепции проектирования ХТС [Электронный ресурс] : учебник / И.М. Кузнецова [и др.]. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2014. – 384 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/45973>.
11. Закгейм, А.Ю. Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А.Ю. Закгейм. – Электрон. текст. дан. – М. : Логос, 2014. – 304 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66419.html>.
12. Левенец, Т.В. Основы химических производств [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Т.В. Левенец, А.В. Горбунова, Т.А. Ткачева. – Электрон. дан. – Оренбург : ОГУ, 2015. – 121 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/98089>.
13. Мельников, Е. Я. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей/ Е. Я. Мельников – М. : Химия, 1986 – 512 с.
14. Москвичев, Ю.А. Теоретические основы химической технологии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Ю.А. Москвичев, А.К. Григоричев, О.С. Павлов. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2018. – 272 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/100926>.
15. Мухленов, И. П. Расчеты химико-технологических процессов / И. П. Мухленов. Л. : Химия, 1976. – 292 с.
16. Патент № 20130014365, 17.01.2013. Method for modifying a hot wall ammonia reactor with vessel having a partial
17. Патент № 20090047195, 19.02.2009. Wall system for catalytic beds of synthesis reactors.
18. Патент № 20120207663, 16.08.2012. Ammonia Production Process.

19. Поникаров, И.И. Машины и аппараты химических производств и нефтегазопереработки [Электронный ресурс] : учебник / И.И. Поникаров, М.Г. Гайнуллин. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2017. – 604 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/91289>.
20. Попова, Н. М. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов / Н. М. Попова. – Алмата : Былым, 2007. – 208 с.
21. Пугачев, В.М. Химическая технология [Электронный ресурс] : учеб. пособие – Электрон. дан. – Кемерово : КемГУ, 2014. – 108 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/61425>.
22. Рахматуллина, А.П. Химическая технология переработки газового сырья. Химия ситнез-газа [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А.П. Рахматуллина, Д.В. Бескровный. – Электрон. дан. – Казань : КНИТУ, 2017. – 160 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/102112>.
23. Семенова, Т. А Очистка технологических газов / Т. А. Семенова, И. Л. Лейтес. – М., 1977. – 291 с.
24. Сибаров, Д.А. Катализ, каталитические процессы и реакторы [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Д.А. Сибаров, Д.А. Смирнова. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2016. – 200 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/87592>.
25. Янковский, Н. А. Аммиак. Вопросы технологии / Н. А. Янковский. – Донецк: ГИК Новая печать, 2001. – 497 с.
26. Appl M. The Haber-Bosch heritage: The ammonia production technology. Presented at the 50th Anniv. of the Intern. Fert. Assoc., Techn. Conf., Sept. 25–26. 1977. Sevilla, Spain.
27. Kesore K. et al. Iron catalyst stand the test of time // Nitrogen Syngas. 300. July–August, 2009.
28. Pattabathula V., Richardson J. The development of largescale, single train ammonia plants // Nitrogen+Syngas. 298. March–April, 2009.

29. Pattek-Janczyk A. et al. Wustite phase transformations in iron catalysts for ammonia synthesis // *Solid state ionics*. 1999, V. 117. № 1—2. PP. 95—103. Elsevier Science, Amsterdam.
30. Pernicone N. et al. Wustite as a new precursor of industrial ammonia synthesis catalysts // *Appl. Catal. A: General*. V. 251. Issue 1. 25 September, 2003.
31. Slabinu, A.V., R. G. James (EDS.), "Ammonia", parts I, II and III, Marcel Dekker, New York, New York (1974).
32. Smil V., "Enriching the Earth-Fritz Haber, Karl Bosch, and the Transformation of World Food Production" from MIT Press, Cambridge, MA (Dec. 2000).
33. U.S. Geological Survey, «Statistics of nitrogen (fixed) – ammonia», minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/ds140-nitro.xlsx (Last updated: Jan. 28, 2016).
34. Williams, G., and V. Pattabattula “One Hundred Years of Ammonia Production-A summary of Significant contributions to the Nutrition of the World”, 58th Annual Symposium on Safety in Ammonia Plants and Related Facilities, AIChE (Aug. 25-29, 2013).
35. Xu Ruyu, Xiao Yanling et al. Patent №. ZL94106145.0 and ZL94106785.8.
36. Yumura M., Furimsky E. Comparison of CaO, ZnO and Fe₂O₃ as H₂S adsorbent at high temperatures // *Industrial Engineering Chemistry Research*. – 1985. – Vol. 24, №4. – PP. 1165-1168.

Приложение А

Принципиальная технологическая схема базового варианта

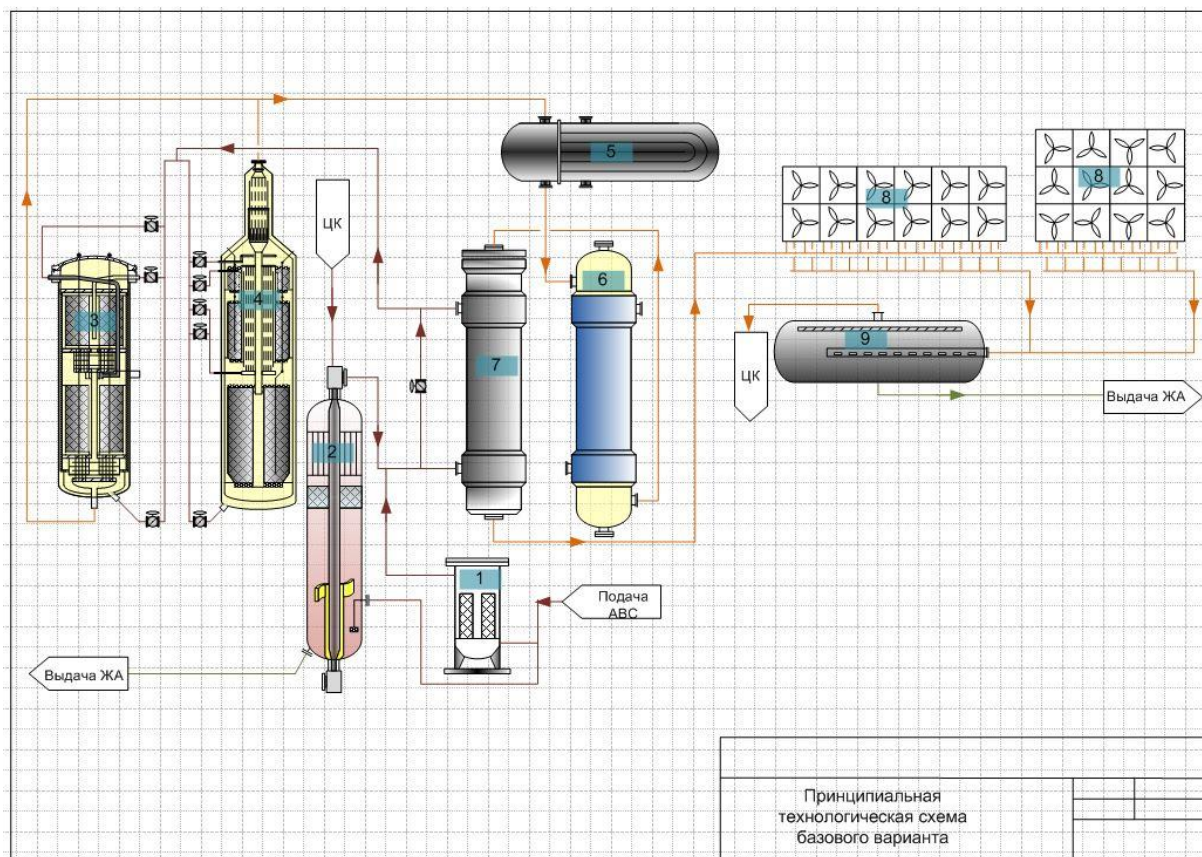


Рисунок А 1 – Технологическая схема базового варианта

Приложение Б

Принципиальная технологическая схема проектного варианта

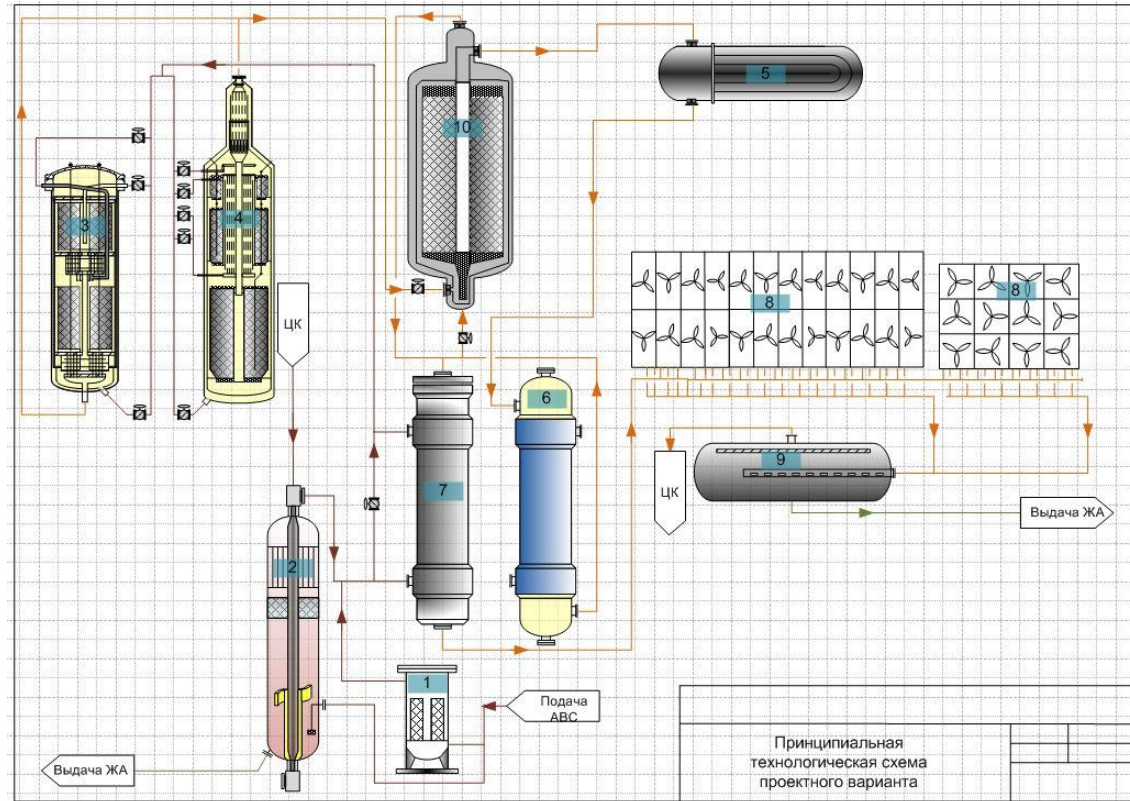


Рисунок Б 1 – Технологическая схема проектного варианта

