

УДК 661.53

**ПРОЕКТИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА ИЗ
ПРИРОДНОГО ГАЗА****Волкова Анастасия Алексеевна,**

студент направления подготовки «Химическая технология», Муромский институт (филиал) Владимирского государственного университета имени А. Г. и Н. Г. Столетовых, (Россия, г. Муром), anastaia.367.alunia@gmail.com

Ермолаева Вера Анатольевна,

кандидат химических наук, доцент, Муромский институт (филиал) Владимирского государственного университета имени А. Г. и Н. Г. Столетовых, (Россия, г. Муром), ermolaevava2013@mail.ru

Аннотация

В данной статье проведен анализ производства аммиака из природного газа. Рассмотрен технологический процесс получения аммиака, дана характеристика исходного сырья и целевого продукта. Представлен расчет материального и теплового балансов процесса. Произведен расчет содержания NH_3 в газовой смеси, а также технологический расчет основного аппарата – колонны синтеза аммиака.

Ключевые слова: колонна синтеза, аммиак, природный газ, материальный баланс, тепловой баланс, производство аммиака.

**DESIGN OF AMMONIA PRODUCTION TECHNOLOGY FROM NATURAL
GAS****Anastasia A. Volkova,**

student of the specialty "Chemical Technology",
Murom Institute (branch) Vladimir State University named after A. G. and N. G. Stoletov, (Russia, Murom), anastaia.367.alunia@gmail.com

Vera A. Ermolaeva,

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor,
Murom Institute (branch) Vladimir State University named after A. G. and N. G. Stoletov,
(Murom, Russia), ermolaevava2013@mail.ru

ABSTRACT

This article analyzes the production of ammonia from natural gas. The technological process of ammonia production is considered, characterization of initial raw materials and target product

is given. Calculation of material and heat balances of the process is presented. Calculation of NH_3 content in the gas mixture, as well as technological calculation of the main apparatus - ammonia synthesis column.

Keywords: synthesis column, ammonia, natural gas, material balance, thermal balance, ammonia production.

Введение

Азот необходим всем живым организмам, поскольку он входит в состав многих белков и аминокислот. Человек создал множество удобрений и лекарственных препаратов, содержащих азот в связанной форме, то есть в виде различных химических соединений азота с другими атомами, из которых гораздо проще получить азот, необходимый живым организмам. Большинство азотных удобрений получают из аммиака (NH_3). Аммиак также используется для синтеза различных хладагентов, пластмасс, полимеров, взрывчатых веществ и даже в микроэлектронике. Для этих целей ежегодно производится около 200 миллионов тонн аммиака, что соответствует примерно 25 килограммам на каждого жителя планеты.

Характеристика исходного сырья и целевого продукта

Сырьем для производства аммиака служит природный газ – смесь газообразных углеводородов природного происхождения, в основном метана и других примесей алканов. Он может содержать диоксид углерода, азот, сероводород и гелий; смесь с воздухом в концентрации 4,4-17% взрывоопасна. Природный газ бесцветен и не имеет запаха, за исключением высокого содержания сероводорода [5]. Целевой продукт аммиак представляет собой бесцветный газ с резким запахом, температура плавления -80°C , температура кипения -36°C , хорошо растворим в воде, спирте и многих других органических растворителях. Он синтезируется из азота и водорода [1]. Жидкий аммиак вызывает сильные ожоги кожи. Смесь аммиака с воздухом взрывоопасна. Аммиак горит в присутствии некоторых источников огня. Газообразный аммиак является токсичным соединением. Если концентрация в воздухе рабочей зоны составляет примерно 350 мг/м³ или выше, работы должны быть прекращены, а персонал удален из опасной зоны. Предельно допустимая концентрация аммиака в воздухе рабочей зоны составляет 20 мг/м³. Аммиак опасен при вдыхании [2].

Технологический процесс

Процесс производства основан на каталитическом получении синтетического аммиака из водорода и азота, с помощью паровой конверсии природного газа в трубчатой печи, паровоздушной конверсии остаточного метана в шахтном конвертере, двухступенчатой конверсии монооксида углерода, очистке конвертированного газа от диоксида углерода с помощью активного раствора метилдиэтанолamina, гидрировании (метанировании) остаточного монооксида углерода и диоксида углерода и получении синтез-газа. Синтез аммиака происходит на усиленном железном катализаторе при среднем давлении 18,0-22,0МПа.

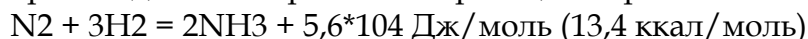
Азотоводородная смесь (АВС) поступает в центробежный компрессор. В нем происходит отмывка АВС от масла и кислород содержащих веществ путем впрыска жидкого аммиака (ЖА). После АВС поступает на блок синтеза аммиака (свойства: давление 180-220 кгс/см², температура не более 25-40 $^\circ\text{C}$), проходит коалесцентный фильтр в котором очищается от остаточного масла. Далее АВС смешивается с циркуляционным газом (ЦГ), который поступает из конденсационной колонны и направляется в межтрубное пространство кожухотрубчатого теплообменника на нагревание до температуры не более

160°C. Нагретый газ разделяется на два потока: один – в основную колонну синтеза, другой – в дополнительную колонну синтеза. Колонны синтеза предназначены для проведения реакции синтеза аммиака на катализаторе, в котором Fe_3O_4 является основным компонентом, при температуре 350-500°C. После колонн синтеза потоки прореагировавшего газа соединяются и поступают в подогреватель питательной воды, с содержанием NH_3 около 17%, где охлаждаются за счет нагрева питательной воды и поступают в теплообменник, где охлаждаются до температуры 45-65°C и поступают в аппараты воздушного охлаждения на первичную конденсацию. Жидкий аммиак отделяется в сепараторе и выдается в сборники жидкого аммиака. Из сепаратора циркуляционный газ поступает на циркуляционное колесо (ЦК) с содержанием 11-12% NH_3 , где он нагнетается до прежнего давления (не более 220 кгс/см²) и подается в верхнюю часть конденсационной колонны, где подвергается вторичной конденсации. Отделившийся жидкий аммиак так же выдается в сборники жидкого аммиака, а циркуляционный газ (с содержанием аммиака не более 4.7%) идет на смешение со свежей азотоводородной смесью. Таким образом, контур синтеза аммиака замыкается и является циклическим [6].

Расчет материального и теплового балансов

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

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



В основной колонне процесс осуществляется при объёмной скорости подачи сырья 13 493 ч⁻¹, в дополнительной колонне – при объёмной скорости 9 940 ч⁻¹.

На выходе продукты реакции объединяются (поток 3, таблица 1): прореагировавший циркуляционный газ, выходящий из колонны синтеза, соединяется с потоком прореагировавшего циркуляционного газа из основной колонны и поступает в подогреватель питательной вод [6].

В таблице 1 указана характеристика потоков исходных веществ и продуктов реакции.

В состав природного газа входят: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n-C_4H_{10}$, $i-C_5H_{12}$.

CO , CO_2 – это побочные продукты.

Таблица 1 – Характеристика материальных потоков базового варианта

| Наименование потока | | | 1 | 2 | 3 | Продукт |
|------------------------|------------|-------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|---------|
| Наименование компонент | Мол. масса | Единица измерения | Рециркуляционный газ к конвертору 4 | Рециркуляционный газ к конвертору 3 | Рециркуляционный газ в 5 суммарный | |
| Метан | 16,0426 | моль, % | 8,69 | 8,69 | 9,96 | 0,12 |
| Аргон | 39,9480 | моль, % | 3,86 | 3,86 | 4,42 | 0,01 |
| Водород | 2,0158 | моль, % | 62,34 | 62,34 | 49,60 | 0,02 |
| Азот | 28,0134 | моль, % | 21,63 | 21,63 | 17,50 | 0,02 |
| Аммиак | 17,0306 | моль, % | 3,48 | 3,48 | 18,52 | 99,83 |
| Количество сухого газа | - | Кмоль/час | 26000 | 8800 | 30400 | 4400 |

| | | | | | | |
|------------------------|---------|-----------|-------------|-------------|---------------|-------|
| Количество сухого газа | - | м3/час | 582400 | 197120 | 680960 | 98560 |
| Количество влаги | 18,0152 | Кмоль/час | - | - | - | 1,5 |
| Общее количество газа | | кг/час | 281700,4346 | 95344,76248 | 377315,610688 | 74935 |
| Температура | | °С | 146 | 146 | 349 | 10 |
| Давление | | кгс/см2 | 190,5 | 190,5 | 185,1 | 15,8 |

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

Проведем 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 [6].

$$F_i = F_{\text{общ}} \times N_i,$$

где F_i – мольный поток компонента (кмоль/ч), $F_{\text{общ}}$ – общий мольный поток (кмоль/ч), N_i – мольная доля компонента.

Приход

Газ в 4 (1) измеряется в кмоль/ч

$$F(\text{CH}_4) = 26000 \times 8,69 \times 0,01 = 2259,4$$

$$F(\text{Ar}) = 26000 \times 3,86 \times 0,01 = 1003,6$$

$$F(\text{H}_2) = 26000 \times 62,34 \times 0,01 = 16208,4$$

$$F(\text{N}_2) = 26000 \times 21,63 \times 0,01 = 5623,8$$

$$F(\text{NH}_3) = 26000 \times 3,48 \times 0,01 = 904,8$$

Газ в 3 (2) измеряется в кмоль/ч

$$F(\text{CH}_4) = 8800 \times 8,69 \times 0,01 = 764,72$$

$$F(\text{Ar}) = 8800 \times 3,86 \times 0,01 = 339,68$$

$$F(\text{H}_2) = 8800 \times 62,34 \times 0,01 = 5485,92$$

$$F(\text{N}_2) = 8800 \times 21,63 \times 0,01 = 1903,44$$

$$F(\text{NH}_3) = 8800 \times 3,48 \times 0,01 = 306,24$$

Расход

Газ в 5 суммарный (3) измеряется в кмоль/ч

$$F(\text{CH}_4) = 30400 \times 9,96 \times 0,01 = 3027,84$$

$$F(\text{Ar}) = 30400 \times 4,42 \times 0,01 = 1343,68$$

$$F(\text{H}_2) = 30400 \times 49,6 \times 0,01 = 15078,4$$

$$F(\text{N}_2) = 30400 \times 17,5 \times 0,01 = 5320$$

$$F(\text{NH}_3) = 30400 \times 18,52 \times 0,01 = 5630,08$$

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) [6].

$$V_i = V_{\text{общ}} \times N_i,$$

где V_i – объёмный поток компонента (м3/ч), $V_{\text{общ}}$ – общий объёмный поток (м3/ч), N_i – мольная доля компонента.

Приход

Газ в 4 (1) измеряется в м3/ч

$$V(\text{CH}_4) = 582400 \times 8,69 \times 0,01 = 50610,56$$

$$V(\text{Ar}) = 582400 \cdot 3,86 \cdot 0,01 = 22480,64$$

$$V(\text{H}_2) = 582400 \cdot 62,34 \cdot 0,01 = 363068,16$$

$$V(\text{N}_2) = 582400 \cdot 21,63 \cdot 0,01 = 125973,12$$

$$V(\text{NH}_3) = 582400 \cdot 3,48 \cdot 0,01 = 20267,52$$

Газ в 3 (2) измеряется в м³/ч

$$V(\text{CH}_4) = 197120 \cdot 8,69 \cdot 0,01 = 17129,728$$

$$V(\text{Ar}) = 197120 \cdot 3,86 \cdot 0,01 = 7608,832$$

$$V(\text{H}_2) = 197120 \cdot 62,34 \cdot 0,01 = 122884,608$$

$$V(\text{N}_2) = 197120 \cdot 21,63 \cdot 0,01 = 42637,056$$

$$V(\text{NH}_3) = 197120 \cdot 3,48 \cdot 0,01 = 6859,776$$

Расход

Газ в 5 суммарный (3) измеряется в м³/ч

$$V(\text{CH}_4) = 680960 \cdot 9,96 \cdot 0,01 = 67823,616$$

$$V(\text{Ar}) = 680960 \cdot 4,42 \cdot 0,01 = 30098,432$$

$$V(\text{H}_2) = 680960 \cdot 49,6 \cdot 0,01 = 337756,16$$

$$V(\text{N}_2) = 680960 \cdot 17,5 \cdot 0,01 = 119168$$

$$V(\text{NH}_3) = 680960 \cdot 18,52 \cdot 0,01 = 126113,792$$

Расчет производительности в кг/ч (массовая) рассчитывается исходя из данных об объемном потоке каждого из компонентов м³/ч и молярной массе компонентов.

$$G_i = V_i : V_m \times M_i,$$

где G_i – массовый поток компонента (кг/ч), V_i – объемный поток компонента (м³/ч), V_m – молярный объем (м³/кмоль), M_i – молярная масса компонента (кг/кмоль).

Приход

Газ в 4 (1) измеряется в кг/ч

$$G(\text{CH}_4) = 50610,56 \cdot 16,04 : 22,4 = 36240,776$$

$$G(\text{Ar}) = 22480,64 \cdot 39,948 : 22,4 = 40091,8128$$

$$G(\text{H}_2) = 363068,16 \cdot 2 : 22,4 = 32416,8$$

$$G(\text{N}_2) = 125973,12 \cdot 28,0134 : 22,4 = 157541,75892$$

$$G(\text{NH}_3) = 20267,52 \cdot 17,0306 : 22,4 = 15409,28688$$

Газ в 3 (2) измеряется в кг/ч

$$G(\text{CH}_4) = 17129,728 \cdot 16,04 : 22,4 = 12266,1088$$

$$G(\text{Ar}) = 7608,832 \cdot 39,948 : 22,4 = 13569,53664$$

$$G(\text{H}_2) = 122884,608 \cdot 2 : 22,4 = 10971,84$$

$$G(\text{N}_2) = 42637,056 \cdot 28,0134 : 22,4 = 53321,826096$$

$$G(\text{NH}_3) = 6859,776 \cdot 17,0306 : 22,4 = 5215,450944$$

Расход

Газ в 5 суммарный (3) измеряется в кг/ч

$$G(\text{CH}_4) = 67823,616 \cdot 16,04 : 22,4 = 48566,5536$$

$$G(\text{Ar}) = 30098,432 \cdot 39,948 : 22,4 = 53677,32864$$

$$G(\text{H}_2) = 337756,16 \cdot 2 : 22,4 = 30156,8$$

$$G(\text{N}_2) = 119168 \cdot 28,0134 : 22,4 = 149031,288$$

$$G(\text{NH}_3) = 126113,792 \cdot 17,0306 : 22,4 = 95883,640448$$

Рассчитаны приход и расход компонентов и составлена таблица 2 материального баланса.

Таблица 2 – Материальный баланс

| Приход | | | | | Расход | | | | |
|--------|---------|-----|---------|---------------------|--------|---------|-----|---------|---------------------|
| Поток | Мольн % | г/ч | кмоль/ч | м ³ /час | Поток | Мольн % | г/ч | кмоль/ч | м ³ /час |
| | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | |
|-------------|-------|--------|-------|--------|-------------|-------|--------|-------|--------|
| Газ в 4 (1) | 100 | 281700 | 26000 | 582400 | Газ в 5 (3) | | 377316 | 30400 | 680960 |
| Метан | 8,69 | 36241 | 2259 | 50611 | Метан | 9,96 | 48567 | 3028 | 67824 |
| Аргон | 3,86 | 40092 | 1004 | 22481 | Аргон | 4,42 | 53677 | 1344 | 30098 |
| Водород | 62,34 | 32417 | 16208 | 363068 | Водород | 49,6 | 30157 | 15078 | 337756 |
| Азот | 21,63 | 157542 | 5624 | 125973 | Азот | 17,5 | 149031 | 5320 | 119168 |
| Аммиак | 3,48 | 15409 | 905 | 20268 | Аммиак | 18,52 | 95884 | 5630 | 126114 |
| Газ в 3 (2) | 100 | 95345 | 8800 | 197120 | - | - | - | - | - |
| Метан | 8,69 | 12266 | 765 | 17130 | - | - | - | - | - |
| Аргон | 3,86 | 13570 | 340 | 7609 | - | - | - | - | - |
| Водород | 62,34 | 10972 | 5486 | 122885 | - | - | - | - | - |
| Азот | 21,63 | 53322 | 1903 | 42637 | - | - | - | - | - |
| Аммиак | 3,48 | 5215 | 306 | 6860 | - | - | - | - | - |
| Итого | - | 377045 | 34800 | 779520 | Итого | - | 377316 | 30400 | 680960 |

Невязка баланса: $\frac{377315,610688 - 377045,19708}{377315,610688} = 0,072\%$

Исходные данные для расчета теплового баланса.

Таблица 3 – Материальный баланс расходной части

| Наименование потока/вещества | моль. % | кг/ч | кмоль/ч |
|------------------------------|---------|--------|---------|
| Газ в 5 суммарный (3) | | 377316 | 30400 |
| Метан | 9,96 | 48567 | 3028 |
| Аргон | 4,42 | 53677 | 1347 |
| Водород | 49,6 | 30157 | 15078 |
| Азот | 17,5 | 149031 | 5320 |
| Аммиак | 18,52 | 95884 | 5630 |
| Итого | 100,0 | 377316 | 30400 |

Теплосодержание продуктов рассчитывается по формуле [6]:

$$Q_i = C_p \times m(G) \times t,$$

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.

$$Q_{\text{Метан}} = C_p \times m(G) \times t = 3,086 \text{ кДж/кг} \times 48566,5536 \text{ кг/ч} \times 350 \text{ С} = 52456734,54 \text{ кДж/ч} = 52456,735 \text{ МДж/ч}$$

$$Q_{\text{Водород}} = C_p \times m(G) \times t = 14,55 \text{ кДж/кг} \times 30156,8 \text{ кг/ч} \times 350 \text{ С} = 153573504 \text{ кДж/ч} = 153573,504 \text{ МДж/ч}$$

$$Q_{\text{Азот}} = C_p \times m(G) \times t = 1,121 \text{ кДж/кг} \times 149031,288 \text{ кг/ч} \times 350 \text{ С} = 58472425,8468 \text{ кДж/ч} = 58472,426 \text{ МДж/ч}$$

$$Q_{\text{Аммиак}} = C_p \times m(G) \times t = 3,475 \text{ кДж/кг} \times 95883,640448 \text{ кг/ч} \times 350 \text{ С} = 116618477,7 \text{ кДж/ч} = 116618,478 \text{ МДж/ч}$$

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.

$$5630,08 - 904,8 - 306,24 = 4419,04 \text{ кмоль/ч}$$

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 + 5,6 \times 10^4 \text{ Дж/моль} \text{ (13,4 ккал/моль)}$$

Тепловой эффект реакции составит:

$$Q_p = q \times \Delta n = 111,6 \text{ кДж/моль} \times 4419,04 \times 10^3 = 493164864 \text{ кДж/ч} = 493164,864 \text{ МДж/ч}$$

Воздушное охлаждение = ($Q_{\text{Метан}} + Q_{\text{Водород}} + Q_{\text{Азот}} + \text{Тепловой эффект}$) – $Q_{\text{Аммиак}}$.

$$\text{Воздушное охлаждение} = (52456,735 \text{ МДж/ч} + 153573,504 \text{ МДж/ч} + 58472,426 \text{ МДж/ч} + 493164,864 \text{ МДж/ч}) - 116618,478 \text{ МДж/ч} = 641049,051 \text{ МДж/ч}$$

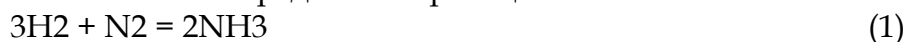
Таблица 4 – Тепловой баланс

| Приход | МДж/ч | Расход | МДж/ч |
|-----------------|--------|----------------------|--------|
| Метан | 52457 | Аммиак | 116618 |
| Водород | 153574 | Воздушное охлаждение | 641049 |
| Азот | 58472 | | |
| Тепловой эффект | 493165 | | |
| Всего | 757668 | Всего | 757668 |

Рассчитанное количество теплоты, которое необходимо отвести от реакционной смеси, может быть использовано для проектирования теплообменной аппаратуры.

Расчет содержания NH_3 в газовой смеси и технологический расчет колонны синтеза

Технология синтеза NH_3 состоит из двух стадий. Первая связана с процессом образования NH_3 и определяется реакцией:



Вторая стадия производства связана с выделением NH_3 из газовой фазы и удаления жидкого NH_3 из цикла [4].

Исходные данные. Расчет ведем на 20,6 т аммиака, объемная скорость газовой смеси на входе в колонну – 13493 ч⁻¹. Состав свежей азотоводородной смеси с отдельными допущениями принимаем после стадии гидрирования кислородсодержащих соединений (об. %): Н₂ – 71-75; N₂ – 23-25; Ar – не более 0,4; СН₄ – не более 0,9.

Равновесный процент NH₃ для стехиометрической азотоводородной смеси может быть вычислен из следующего уравнения:

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

где C_{NH_3} – 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:

$$P_{эф} = P(1 - I) = 19,15 \cdot 10^6 \cdot (1 - 0,1) = 17,235 \cdot 10^6 \text{ (Па)} = 175,75 \text{ (ат)}, \quad (3)$$

где P – давление в колонне синтеза, равно $19,15 \cdot 10^6$ Па (195,3 ат); I – содержание инертных примесей в газе на входе в колонну, равно 0,1 объемных долей.

Синтез NH₃ происходит по реакции (1), для которой можно записать [3]:

$$\begin{aligned} \lg \sqrt{K_p} &= \lg \sqrt{\frac{p_{N_2} p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2}} = \\ &= -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \cdot \lg T + \beta \cdot T - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - J, \end{aligned} \quad (4)$$

где T – средняя температура контактирования на выходе ($T = 510^\circ\text{C}$) (К), $\beta = 1,256 \cdot 10^{-4}$ при $19,15 \cdot 10^6$ Па = 195,3 ат, J – интегральная константа, равная 2,206.

$$\lg \sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{783} + 2,4943 \cdot \lg 783 + 1,256 \cdot 10^{-4} \cdot 783 - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot 783^2 - 2,206,$$

откуда

$$\sqrt{K_p} = 222,14.$$

Подставляя значение $P_{эф}$ и K_p в уравнение (2), определяем равновесную концентрацию NH₃ для стехиометрической азотоводородной смеси при $17,235 \cdot 10^6$ Па (175,75 ат) и 237°C :

$$\begin{aligned} C_{NH_3}^2 - 200 \cdot C_{NH_3} - \frac{308 \cdot 222,14}{175,75} \cdot C_{NH_3} + 10^4 &= 0, \\ C_{NH_3} &= 17,5\%. \end{aligned}$$

Процентное содержание NH₃ в газовой смеси после конденсации определяем по формуле Ларсона и Блэка:

$$\lg C_{NH_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{P}} - \frac{1099,544}{T}, \quad (5)$$

где P – общее давление в аппарате (ат), T – температура газовой смеси на выходе из аппарата (К).

Содержание NH₃ в газовой смеси после водяного конденсатора, %,

$$\begin{aligned} \lg C_{NH_3}'' &= 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{332}} - \frac{1099,544}{303} = 0,8854, \\ C_{NH_3}'' &= 7,681, \end{aligned}$$

где 332 ат соответствуют $32,57 \cdot 10^6$ Па.

На выходе испарителя содержание NH₃, %,

$$\begin{aligned} \lg C_{NH_3}''' &= 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{325}} - \frac{1099,544}{270} = 0,4346, \\ C_{NH_3}''' &= 2,72, \end{aligned}$$

где 325 ат соответствуют $31,88 \cdot 10^6$ Па.

Содержание NH_3 в газовой смеси на выходе из колонны синтеза определяем по формуле Волкова:

$$C_{\text{NH}_3}^K = A \cdot v^{-0,278} = 302 \cdot 13493^{-0,278} = 21,47, \quad (6)$$

где A – коэффициент, зависящий от давления и температуры (при $29,43 \cdot 10^6$ Па (300 ат) и 510°C равен 302); v – объемная скорость газовой смеси на входе в колонну синтеза (равная 13493ч^{-1}).

По формуле (6) выход NH_3 несколько завышен. Поэтому вводится коэффициент в пределах 0,75–0,85. С учетом поправки, равной 0,83, процентное содержание NH_3 в газовой смеси на выходе из колонны синтеза составляет, %,

$$C'_{\text{NH}_3} = 0,83 \cdot 21,47 = 17,8201.$$

Образование NH_3 в колонне синтеза следующее, % [3]:

$$a = \frac{C'_{\text{NH}_3} - C''_{\text{NH}_3}}{100 + C''_{\text{NH}_3}} \cdot 100 = \frac{17,8201 - 2,72}{100 + 2,72} \cdot 100 = 14,7. \quad (7)$$

Сокращение объема газовой смеси вследствие синтеза NH_3 в колонне определяем по формуле [3]:

$$\sigma = \frac{100 + C''_{\text{NH}_3}}{100 + C'_{\text{NH}_3}} = \frac{100 + 2,72}{100 + 17,8201} = 0,871838. \quad (8)$$

Производительность колонны синтеза, отнесенную к 1 м^3 катализатора, определяем по формуле, кг/ч:

$$q = 0,771 \cdot v \cdot a \cdot \sigma = 0,771 \cdot 13493 \cdot 0,147 \cdot 0,871838 = 1333,26, \quad (9)$$

где 0,771 – плотность газообразного NH_3 (кг/м³), v – объемная скорость газовой смеси (ч^{-1}), a – образование NH_3 в колонне, в долях единицы.

Определим необходимый объем катализатора для синтеза 20,6 т NH_3 в час, м³:

$$V_{\text{кат}} = \frac{Q_{\text{к}} \cdot 1000}{q} = \frac{20,6 \cdot 1000}{1333,26} = 15,45085, \quad (10)$$

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

Производительность колонны синтеза в сутки, т,

$$G = q \cdot V_{\text{кат}} \cdot 24 = 1333,26 \cdot 15,45085 \cdot 10^{-3} \cdot 24 = 494,4. \quad (11)$$

Технологический расчет колонны синтеза.

Для определения высоты катализаторной коробки примем двухполочную колонну синтеза радиального типа, так как расчет ведем на 494,4 т аммиака в сутки. Ранее было рассчитано количество необходимого катализатора, которое составляет 15,45085 м³. Примем, что на первой полке располагается 2/3 всего катализатора, или 10,3 м³, а на второй – 5,15 м³. Такое распределение катализатора по полкам произведено с целью поддержания оптимальной температуры на полках и исключения перегрева катализатора вследствие экзотермичности реакции синтеза. Ориентировочный температурный режим колонны синтеза представлен в табл. 5 [4].

Таблица 5 – Ориентировочный температурный режим колонны синтеза

| Точка измерения | Колонна синтеза | 1-я полка | 2-я полка |
|-----------------|-----------------|-----------|-----------|
| Вход | 170°C | 380°C | 380°C |
| Выход | 380°C | 545°C | 475°C |

Диаметр центральной трубы определяется по следующей формуле:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot G}{\pi \cdot \omega \cdot \rho}} = \sqrt{\frac{4V}{\pi \cdot \omega}}, \quad (12)$$

где G – массовый расход газовой смеси (кг/с), V – объемный расход газовой смеси (м³/с), ω – скорость газа в трубе (м/с), $\rho_{см}$ – средняя плотность газовой смеси в центральной трубе (кг/м³).

Из расчета материального баланса объемный расход газовой смеси, выходящей со второй катализаторной корзины и проходящей через центральную трубу, составляет $V_0 = 680960$ м³/ч, а газовой смеси, проходящей через первую катализаторную корзину, – 582400 м³/ч. Объемный расход газа при рабочих условиях определяется по следующему уравнению:

$$V = V_0 \cdot \frac{P_0 \cdot T}{T_0 \cdot P}, \quad (13)$$

где V_0 – объемный расход при нормальных условиях (м³/ч), $T_0 = 273$ К – температура при нормальных условиях, $P_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па и давление при нормальных условиях, $P = 20$ МПа – рабочее давление.

Средняя температура газа на первой полке, °С,

$$t_{ср1} = \frac{380 + 545}{2} = 462,5.$$

Объемный расход газа на первой полке определяется по формуле (13), м³/ч,

$$V_1 = 582400 \cdot \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 735,5}{273 \cdot 20 \cdot 10^6} = 7947,32 \text{ (или } 2,20759 \text{ м}^3/\text{с)}$$

Средняя температура газа на второй полке, °С,

$$t_{ср2} = \frac{380 + 475}{2} = 427,5.$$

Объемный расход газа на второй полке определяется по формуле (13), м³/ч,

$$V_2 = 680960 \cdot \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 700,5}{273 \cdot 20 \cdot 10^6} = 8850,07 \text{ (или } 2,45835 \text{ м}^3/\text{с}).$$

На основании экспериментальных и эксплуатационных исследований внутренний диаметр катализаторной коробки принят $D_{кор} = 2100$ мм = 2,1 м.

Скорость газа в центральной трубе первой и второй полок $\omega = 8$ м/с [4]. Тогда диаметр центральной трубы в зоне первой и второй полки будет равен, м:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 2,20759}{3,14 \cdot 8}} = 0,592897.$$

Принимаем трубу $\varnothing 600 \times 5$ мм, тогда поперечное сечение полки, заполненное катализатором, будет равно, м²,

$$S = \frac{\pi}{4} (D_{кор}^2 - D_{труб}^2) = \frac{3,14}{4} (2,1^2 - 0,6^2) = 3,17925. \quad (14)$$

Принимаем коэффициент неравномерности катализатора и установку байпасных труб $\alpha = 0,86$. Объем катализатора на 1-й полке составляет 12,5 м³, а на 2-й – 6,25 м³.

Высота 1-й полки катализатора, м,

$$H_{кор1} = \frac{V_{кат.1}}{S \cdot \alpha} = \frac{10,3}{3,17925 \cdot 0,86} = 3,76716. \quad (15)$$

Высота 2-й полки катализатора, м,

$$H_{кор2} = \frac{V_{кат.2}}{S \cdot \alpha} = \frac{5,15}{3,17925 \cdot 0,86} = 1,88358. \quad (16)$$

Общая высота катализаторной коробки, м,

$$H_{кор} = H_{кор1} + H_{кор2} = 3,76716 + 1,88358 = 5,65074. \quad (27)$$

Для определения диаметра и высоты колонны синтеза аммиака 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:

$$D = D_{\text{кор}} + 2\delta(\text{стенки}) + 2\delta(\text{зазора}), \quad (18)$$

где δ (стенки) = 175 мм = 0,175 м – толщина стенки колонны синтеза; δ (зазора) = 150 мм = 0,15 м – величина зазора между внутренним диаметром катализаторной корзины и капсулой [4].

$$D = 2100 + 2 \cdot 175 + 2 \cdot 150 = 2750 = 2,75.$$

Высота цилиндрической части корпуса колонны составит, м,

$$H_{\text{ц}} = 1,23 \cdot H_{\text{кор}} = 1,23 \cdot 5,65074 = 6,9504102, \quad (19)$$

где 1,23 – запас высоты на размещение встроенного теплообменника.

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

$$H_{\text{кол}} = H_{\text{ц}} + H_{\text{днища}} + H_{\text{крышки}} = 6,9504102 + 1,8 + 3,2 = 11,9504102.$$

Заключение

В ходе изучения анализа технологического процесса производства аммиака из природного газа мы провели полное описание технологического процесса синтеза аммиака; характеристику целевого продукта – аммиака, исходного сырья – природного газа; представили подробную технологическую схему производства синтеза аммиака; рассчитали материальный и тепловой баланс данного процесса.

По результатам материального баланса количество аммиака в продуктах реакции в количестве 95883,640448 кг/ч обеспечивает производительность всей установки в 74935 кг/ч по продукту, содержащему 99,83% аммиака.

Производительность в 74935 кг/ч соответствует $75359 \cdot 24 / 1000 = 1798,44$ т/сут или 656430,6 т/год.

По результатам теплового баланса рассчитанное количество теплоты (757667,529 МДж/ч), которое необходимо отвести от реакционной смеси, может быть использовано для проектирования теплообменной аппаратуры.

В ходе расчета колонны синтеза мы определили процентное содержание NH_3 в газовой смеси на выходе из колонны синтеза составляет 17,8201%; производительность колонны синтеза, отнесенную к 1 м³ катализатора составила 1333,26 кг/ч; необходимый объем катализатора для синтеза 20,6 т NH_3 составил 15,45085 м³/ч; производительность колонны синтеза 494,4 т/сут; диаметр колонны синтеза аммиака равен 2,75 м; полная высота колонны синтеза составила 11,950 м.

Список литературы:

1. Аммиак газ, физические свойства аммиака, химические свойства аммиака [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://tgko.ru/spravka/gaz/ammiak/>
2. Аммиак и его воздействие на организм человека [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://ria.ru/20150114/1042549411.html>
3. Воробьев Н. И. Технология связанного азота и азотных удобрений : тексты лекций по одноименному курсу для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» / Н. И. Воробьев. – Минск : БГТУ, 2011. – 216 с.
4. Гаврилюк А. Н. Технология связанного азота и азотных удобрений. Практикум : учеб.-метод. пособие для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» / А. Н. Гаврилюк, О. Б. Дормешкин. – Минск : БГТУ, 2018. – 162 с.
5. Природный газ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://petrodigest.ru/terms/prirodnij-gaz#production>

6. Сухов Д. А. «Оптимизация технологического процесса получения аммиака» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: https://dspace.tltsu.ru/bitstream/123456789/20550/1/%D0%A1%D1%83%D1%85%D0%BE%D0%B2%20%D0%94.%D0%90._%D0%A5%D0%A2%D0%BC-1903%D0%B0.pdf

References:

1. Ammonia gas, physical properties of ammonia, chemical properties of ammonia [Electronic resource]. – Access: URL: <https://tgko.ru/spravka/gaz/ammiak/>
2. Ammonia and its impact on the human body [Electronic resource]. – Access: URL: <https://ria.ru/20150114/1042549411.html>
3. Vorobyev N. I. Technology of bound nitrogen and nitrogen fertilizers : texts of lectures on the course of the same name for students of the specialty "Chemical technology of inorganic substances, materials and products" / N. I. Vorobyev. - Minsk : BSTU, 2011. - 216 с.
4. Gavrilyuk A. N. Technology of bound nitrogen and nitrogen fertilizers. Practicum : textbook for students of specialty "Chemical technology of inorganic substances, materials and products" / A. N. Gavrilyuk, O. B. Dormeshkin. - Minsk : BGTU, 2018. - 162 с.
5. Natural gas [Electronic resource]. – Access: URL: <https://petrodigest.ru/terms/prirodnj-gaz#production>
6. Sukhov D. A. "Optimization of technological process of ammonia production" [Electronic resource]. – Access: URL: https://dspace.tltsu.ru/bitstream/123456789/20550/1/%D0%A1%D1%83%D1%85%D0%BE%D0%B2%20%D0%94.%D0%90._%D0%A5%D0%A2%D0%BC-1903%D0%B0.pdf
- 7.