

Содержание

Введение.....	3
1. Аммиак и его свойства.....	4
1.1 Физико-химические свойства аммиака.....	4
1.2 Химические свойства.....	5
1.2.1 Химические реакции.....	6
2 Получение аммиака.....	9
2.1 Способы получения аммиака.....	9
2.2 Физико-химические основы процесса производства аммиака.....	11
2.3 Стадии реакции синтеза аммиака.....	15
2.4 Оптимальные условия синтеза аммиака.....	17
3 Расчет материального энергетического балансов процесса получения аммиака.....	19
3.1 Материальный баланс.....	19
3.2 Энергетический баланс.....	30
4 Отходы и обезвреживание.....	34
4.1 Охрана окружающей среды в производстве аммиака.....	34
4.2 Выбросы в атмосферу.....	34
4.3 Характеристика сточных вод, методы их удаления и обезвреживания..	35
Заключение.....	36
Список использованных источников.....	37

Введение

Потребность и необходимость аммиака в промышленных количествах появилась в конце XIX века, тогда месторождения чилийской селитры приходили к истощению, в основном из которой получали азотные соединения. Для производства различных химических соединений, самым перспективным компонентом стал именно «щелочной воздух», что в свою очередь оказало большое влияние на жизнь общества, и затронуло ниши от военного дела, до сельского хозяйства.

Аммиак нашел широкое применение в различных установках охлаждения, а так же аммиак стал незаменимым элементом производства удобрений, азотной кислоты и соды. Многие взрывчатые вещества и продуктов химической промышленности содержат в своем составе аммиак. 10-процентный раствор аммиака используется в медицине, который называется нашатырным спиртом.

В настоящее время одной из основных отраслей всех индустриально развитых странах является азотная промышленность. Непосредственно в нашей стране аммиак нашел применение при производстве азотных удобрений. В промышленности и сельском хозяйстве аммиак является ключевым продуктом

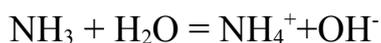
Цель данного курсового проекта это изучение алгоритма процесса получения и производства аммиака. Исходя из цели данного проекта, были поставлены следующие задачи: изучить физико–химические свойства аммиака, а также его синтез и процесс получения. Научиться составлять и вести расчет материального и энергетического баланса.

1. Аммиак и его свойства

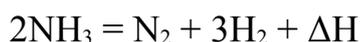
1.1 Физико-химические свойства аммиака

Аммиак (NH_3) – газ без цвета, имеющий с резко выраженный запах. Температура его кипения составляет $-33,35\text{ }^\circ\text{C}$, а температура плавления $-77,75\text{ }^\circ\text{C}$. Такие высокие температуры кипения и плавления аммиака поясняются ассоциацией его молекул вследствие высокой их полярности и образования водородных связей. Критической температурой аммиака считается $132,4\text{ }^\circ\text{C}$. Аммиак хорошо растворяется в воде (750 литров в литре воды), в органических растворителях растворим ограниченно.

В водные растворы аммиака содержат его гидраты такого состава $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и образуют эвтектики, а также незначительное количество ионизированных молекул в результате реакции:



Аммиак жидкой формы имеет свойство растворять щелочные и щелочно-земельные металлы, фосфор, серу, йод и многие неорганические и органические соединения. При высокой температуре выше $1300\text{ }^\circ\text{C}$ аммиак диссоциирует на азот и водород:



Аммиак в сухом виде с воздухом может образовывать взрывчатые смеси, пределы их взрываемости зависят от температуры. При повышении температуры границы взрываемости аммиачно-воздушных смесей расширяются и взрыв может произойти и при более низкой концентрации аммиака. (стр. 187-188 [1])

В химической индустрии получают два сорта жидкого аммиака. В соответствии с ГОСТ 6221- 75 аммиак первого сорта должен содержать не менее 99,9 % и второго сорта 99,6 % аммиака.

Таблица 1.1 - Физические постоянные аммиака.

Молекуляр. вес	Мольный объем (0 С, 760 мм рт ст)	760 мм рт ст		Критические константы		
		Тпл	Ткип	Ткр 0С	Ркр атм	Укрсм ³ /моль
17,0306	22049	-77,8	-33,5	132,4	111,5	72,5

Состав и содержание примесей в жидком аммиаке регламентируется ГОСТ 6221-82. Самыми частыми примесями состава являются: вода, смазочные масла, катализаторная пыль, окалина, карбонат аммония, растворенные газы, (водород, азот, метан).

1.2 Химические свойства

Аммиак - NH_3 , нитрид водорода, в нормальных условиях - газ без цвета имеющий характерно резкий запах (запах нашатырного спирта), по массе он вдвое легче воздуха, а так же ядовит. Температура плавления аммиака - 80°C , температура его кипения - 36°C . Растворим в воде (NH_3), растворимость около 1200 объёмов (при 0°C) или 700 объёмов (при 20°C) в объёме воды. Так же хорошо растворяется в спирте и в целом ряде других органических растворителей. В охлаждающих установках и холодильной технике имеет название R717, где R - Refrigerant (хладагент), 7 - тип хладагента (неорганическое соединение), 17 - молекулярная масса.

Сама молекула аммиака носит форму тригональной пирамиды с атомом азота в вершине. Три неспаренных р-электрона атома азота участвуют в образовании полярных ковалентных связей с 1s-электронами трёх атомов водорода (связи N-H), четвёртая пара внешних электронов является неподелённой, она может образовать донорно-акцепторную связь с ионом водорода, образуя ион аммония NH_4 . Из за того, что не связывающее двухэлектронное облако строго ориентировано в пространстве, молекула

аммиака имеет высокую полярность, это и приводит его к хорошей растворимости в воде.

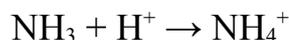
Молекулы аммиака в жидком виде связаны между собой водородными связями. Сопоставление физических свойств жидкого аммиака с водой указывает на то, что аммиак обладает более низкими температурами кипения и плавления, а также имеет более низкую плотность, вязкость (вязкость жидкого аммиака в 7 раз меньше вязкости воды), проводимость и диэлектрическую проницаемость. Это поясняется тем, что прочность этих связей в жидком аммиаке намного ниже, в сравнении с водой, и что, в молекуле аммиака имеется лишь одна пара неподелённых электронов, в отличие от двух пар в молекуле воды, это и не дает возможности образовывать разветвлённую сеть водородных связей между несколькими молекулами.

Твёрдый аммиак - бесцветные кристаллы с кубической решёткой. Жидкий NH_3 растворяет щелочные и щелочно-земельные металлы, алюминий, серу, фосфор. Соединения, растворенные в аммиаке с полярной ковалентной или ионной связью диссоциируют на ионы. В жидком NH_3 многие из веществ имеют способность отщеплять протон, кислотные свойства проявляют в нем даже углеводы, амиды кислот, некоторые углеводороды.

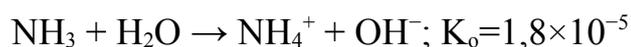
Аммиак весьма реакционно способен. При температуре выше 1200-1300°C, разложение аммиака на водород и азот становится заметным, в присутствии катализаторов - выше 400°C. Для него будут характерны реакции присоединения, в частности протона при взаимодействии с кислотами. В результате этого образуются соли аммония, во многом схожи по свойствам с солям щелочных металлов. Огромное промышленное и практическое значение имеет реакция NH_3 с CO_2 , которая ведет к образованию карбамата аммония $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, который при 160-200°C и давлении до 40 МПа распадается на воду и мочевины.

1.2.1 Химические реакции

• Благодаря наличию неподеленной электронной пары во многих реакциях аммиак выступает как нуклеофил или комплексообразователь. Так, он присоединяет протон, образуя ион аммония:



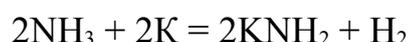
• Водный раствор аммиака («нашатырный спирт») имеет слабощелочную реакцию из-за протекания процесса:



• Взаимодействуя с кислотами, даёт соответствующие соли аммония:

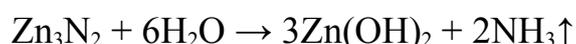
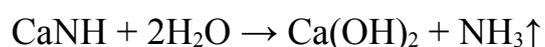
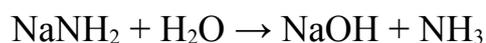


• Аммиак также является очень слабой кислотой (в 10 000 000 000 раз более слабой, чем вода), способен образовывать с металлами соли — амиды. Соединения, содержащие ионы NH_2^- , называются амидами, NH^{2-} — имидами, а N^{3-} — нитридами. Амиды щелочных металлов получают, действуя на них аммиаком:

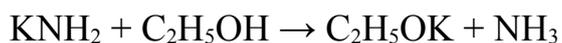


Амиды, имиды и нитриды ряда металлов образуются в результате некоторых реакций в среде жидкого аммиака. Нитриды можно получить нагреванием металлов в атмосфере азота.

Амиды металлов являются аналогами гидроксидов. Эта аналогия усиливается тем, что ионы OH^- и NH_2^- , а также молекулы H_2O и NH_3 изоэлектронны. Амиды являются более сильными основаниями, чем гидроксиды, а следовательно, подвергаются в водных растворах необратимому гидролизу:



и в спиртах:

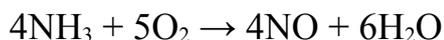
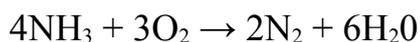


Подобно водным растворам щелочей, аммиачные растворы амидов хорошо проводят электрический ток, что обусловлено диссоциацией:



Фенолфталеин в этих растворах окрашивается в красный цвет, при добавлении кислот происходит их нейтрализация. Растворимость амидов изменяется в такой же последовательности, что и растворимость гидроксидов: LiNH_2 — нерастворим, NaNH_2 — малорастворим, KNH_2 , RbNH_2 и CsNH_2 — хорошо растворимы.

- При нагревании аммиак проявляет восстановительные свойства. Так, он горит в атмосфере кислорода, образуя воду и азот. Окисление аммиака воздухом на платиновом катализаторе даёт оксиды азота, что используется в промышленности для получения азотной кислоты:



На восстановительной способности NH_3 основано применение нашатыря NH_4Cl для очистки поверхности металла от оксидов при их пайке:

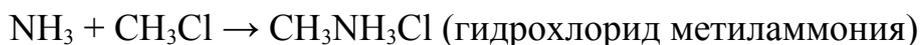


Окисляя аммиак гипохлоритом натрия в присутствии желатина, получают гидразин:



- Галогены (хлор, йод) образуют с аммиаком опасные взрывчатые вещества — галогениды азота (хлористый азот, иодистый азот).

- С галогеноалканами аммиак вступает в реакцию нуклеофильного присоединения, образуя замещённый ион аммония (способ получения аминов):



- С карбоновыми кислотами, их ангидридами, галогенангидридами, эфирами и другими производными даёт амиды. С альдегидами и кетонами — основания Шиффа, которые возможно

восстановить

до

соответствующих аминов(восстановительное аминирование).

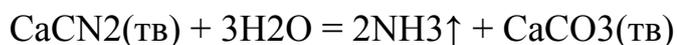
- При 1000 °С аммиак реагирует с углём, образуя HCN и частично разлагаясь на азот и водород. Также он может реагировать с метаном, образуя ту же самую синильную кислоту:



2 Получение аммиака

2.1 Способы получения аммиака

Одним из первых процессов в промышленности, для получения аммиака, был цианамидный процесс. При нагревании извести CaO и углерода получали карбид кальция CaC₂. Затем карбид нагревали в атмосфере азота и получали цианамид кальция CaCN₂; далее аммиак получали гидролизом цианамида:



Данный процесс имел значительные затраты энергии и был экономически невыгоден.

В 1908 г., одним из первых, немецкий химик Ф. Габер выявил, что аммиак, возможно, получить из водорода и атмосферного азота, используя железный катализатор. Первый завод по производству аммиака использовал данный метод для его получения, где применялся водород, который получали электролизом воды. В дальнейшем для получения водорода из воды стали использовать метод путём восстановления коксом. Этот способ получения водорода оказался намного экономичнее. Своим открытием Габер дал толчок к стремительному росту производства аммиака, огромное количество

которого требовалось для получения азотных удобрений. Приблизительно 80% от мирового производства аммиака использовалось для получения удобрений. Наряду с азотсодержащими удобрениями в почву так же вносится раствор азота, что необходимо для большинства растений. Остальные же $\approx 20\%$ от производимого аммиака шло для получения полимеров, взрывчатых веществ, красителей и других продуктов.

В наше время процесс получения аммиака базируется на его синтезе из азота и водорода с применением специального катализатора:



Так как данная реакция обратима, встает вопрос: при каких температурах и давлении необходимо выгоднее всего добиваться максимального выхода продукта? Имея виду, что реакция экзотермическая, то исходя из принципа Ле Шателье понятно, чем ниже температура процесса, тем больше равновесие будет сдвигаться в сторону образования аммиака, и возможно предположить, о необходимости максимально понижать температуру. Однако в реальности всё обстоит сложнее: при низких температурах реакция практически отсутствует, что требует принимать компромиссное решение. Понимая, что для определения оптимального состояния равновесия реакции необходима низкая температура, а чтобы достичь удовлетворительной скорости — высокая температура, в практике весь процесс проводят при температуре $\approx 400 - 500$ оС.

Но даже при такой высокой температуре, чтобы достичь достаточной скорости реакции необходимо присутствие специального катализатора. С целью катализатора используется губчатое железо, активированное оксидами калия и алюминия.

Из уравнения реакции можно увидеть уменьшение общего числа молей от 4 до 2. Основываясь на принцип Ле Шателье сам процесс выгодно проводить, с повышением давления. Это качественный, на сомой практике необходимо уже точно знать, во сколько увеличится выход NH₃ (на 10% или же всего на 0,1%) с увеличением давления. В таблице 1.2 можно увидеть количественное влияние температуры и давления на выход аммиака (процентное содержание аммиака в равновесной смеси) по реакции.

Анализируя таблицу, мы можем увидеть, что повышение температуры при любом давлении значительно снижает содержание аммиака в газовой смеси, но при температурах ниже 500 оС скорость реакции слишком мала, в связи с эти на практике процесс обычно проводят при температуре 450 оС.

Таблица 1.2 - влияние температуры и давления на выход аммиака

Температура , оС	Содержание аммиака в объёмн. % при разных давлениях			
	1 атм	100 атм	300 атм	800 атм
400	0,41	25,4	48,2	79,3
450	0,21	16,1	35,9	62,7
500	0,12	14,9	25,8	51,1
550	0,07	6,8	18,2	40,2
600	0,05	4,5	12,8	30,9

Что касаемо давления, то здесь применяется давления порядка 300 – 100 атм, обычно применяют «среднее» давление ≈ 250 атм. Но при таких условиях около 20% исходных веществ превращается в аммиак, однако в результате использования циркуляционной технологической схемы

(введение непрореагировавших H_2 и N_2 вновь в реакцию) суммарная степень превращения исходных веществ в аммиак является очень высокой.

2.2 Физико-химические основы процесса производства аммиака

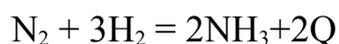
Равновесие реакции синтеза аммиака

В настоящее время известно несколько соединений азота с водородом: аммиак NH_3 , гидразин N_2H_4 , азотистоводородная кислота HN_3 . Непосредственно из элементов могут быть получены аммиак и гидразин.

Но в условиях промышленного синтеза аммиака гидразин не образуется, синтез аммиака является простой реакцией проходящей без образования побочных продуктов.

Гидразин может образовываться с участием тех же катализаторов, однако при более низких температурах и высоких скоростях тока азотоводородной смеси.

Связывание атмосферного азота в виде аммиака происходит по уравнению:



где Q — тепловой эффект реакции NH_3

Подтверждено, что равновесный выход аммиака напрямую зависит от давления и температуры для азотоводородной смеси стехиометрического состава, не содержащей примесей. Таким образом реакция идет с требуемой для производственных целей скоростью при температуре не ниже $400\text{--}500^\circ$, но требуется давление порядка сотен атмосфер для значительного смещения равновесия в сторону образования аммиака. Если же отсутствуют непосредственные экспериментальные данные о равновесии при высоких давлениях константу равновесия можно вычислить по методу, который предложил Р. Ньютоном в 1935 г. Используя данные о сжимаемости для 22

газов, у него получилось вычислить для них коэффициенты активности. Итогом оказалось, что у всех газов, кроме водорода, гелия и неона, полученные значения удовлетворительно совпадают со средними значениями коэффициентов активности при одних и тех же приведенных температурах и давлениях.

Можно так же утвердить что тепловой эффект реакции синтеза аммиака также зависит от температуры и давления.

Скорость реакции синтеза аммиака

Синтез аммиака из газообразных азота и водорода проходит с измеримой скоростью только в случае участия твердых катализаторов; это — гетерогенно-газовая каталитическая реакция.

Катализаторы.

Для реакции синтеза аммиака необходимым условием являются катализаторы, ими являются железо, платина, осмий, марганец, вольфрам, уран, родий и другие металлы, атомы которых характеризуются незаполненным вторым снаружи электронным слоем. В особенности большая активность найдена при лабораторных исследованиях у осмия и урана. Но условия, в которых используется катализатор, в лаборатории и на заводе, перерабатывающем в сутки сотни тысяч и миллионы кубических метров газа, сильно различаются. Потребовались крупные усилия, для того чтобы найти необходимые катализаторы, которые удовлетворяют производственные требования.

Производственный катализатор обязан быть активным при относительно низких температурах в связи с рассмотренной выше зависимостью состояния равновесия реакции от температуры. Активность катализатора следует поддерживаться на постоянном и достаточно высоком уровне в течение длительного времени работы. Наличие в газе некоторых ядов, полное удаление которых является сложным и дорогим процессом, не должно мешать работе и оказывать существенного влияния на активность

катализатора. В конечном итоге должен иметь невысокую стоимость. Данным условиям не удовлетворяют, например, осмий, платина, уран, железо. Первые два металла активные и устойчивые катализаторы, но имеют повышенную стоимость; уран — активный катализатор, однако он легко отравляется водяными парами; восстановленное металлическое железо — активный и дешевый катализатор, но он неустойчив.

В поиске и выборах катализатора, который подходил бы промышленным требованиям, было испытано тысячи разнообразных материалов, практически все металлы, как сами по себе, так и в сочетании по два и по три в разнообразных пропорциях. Еще прежде было отмечено, что катализаторы, которые состоят из нескольких веществ, в своем большинстве более активны, чем отдельные составляющие их вещества. На опыте доказано, что эта закономерность показывает себя и при синтезе аммиака на железных катализаторах: катализаторы для синтеза аммиака, которые были получены восстановлением железа из руд разных месторождений, практически одинакового химического состава имеют отличие по активности иногда в три-четыре раза. Данные исследования стали основой дальнейших поисков. Стало фактом, что катализатором, который подходил к перечисленным выше требованиям, является металлическое железо с добавкой незначительных количеств окислов алюминия и калия. Именно такой катализатор и будет более активен по сравнению с чистым железом, и лучше сохраняет свою активность на протяжении многих месяцев в жестких условиях работы на промышленном газе.

Под каждый катализатор характерен определенный оптимальный температурный режим. Катализаторы, которые изготавливают из железа или железной руды, предоставляют возможность осуществлять процесс при температурах: не ниже 450° и не выше 600° . В значительной мере отличаются от них в этом отношении железные активированные катализаторы, которые были получены разложением комплексных

цианистых солей, например железистосинеродистого калий-алюминия. Эти же катализаторы активны уже при 400° и ниже.

Повышение активности катализатора эффективный способ увеличения производительности аппарата. Благодаря усовершенствованию' методов получения катализаторов удалось значительно повысить производительность колонн синтеза.

В зависимости от очень высоких давлений, равновесие настолько значительно смещается в сторону образования аммиака, что это представляет возможность повысить температуру до 800—900°, при которой (под давлением 500 ат) реакция может протекать с отсутствием специально вводимых в аппарат катализаторов. При таких условиях, по-видимому, достаточно каталитического действия стенок реакционного аппарата, в лабораторном аппарате и при отсутствии катализаторов, реакция протекала с высокой скоростью и так же достигнута высокая степень превращения исходной смеси.

2.3 Стадии реакции синтеза аммиака

Каждая реакция между газообразными веществами, которая протекает на поверхности катализатора, возможно, разделить на пять последовательных стадий:

1) перенос газообразных реагирующих веществ к поверхности катализатора.

2) адсорбция

3) реакция на поверхности

4) десорбция продукта реакции с поверхности

5) перенос продукта реакции от поверхности в объем газовой фазы.

Адсорбция при гетерогенно-газовых каталитических реакциях характеризуется, обычно относительно большой энергией активации, а так же сопровождается выделением существенного количества тепла (от 10 до 100 ккал на

1 *г-мол* адсорбированного газа). Такой процесс адсорбции называется активированной.

По скорости одна из приведенных стадий может оказаться значительно меньше скоростей остальных стадий, и тогда эта стадия будет определять скорость всего процесса. Какая из стадий будет медленной, будет зависеть от свойств самой системы и значений внешних параметров. Иногда бывает, что скорость каталитического процесса определяют стадии переноса газообразных веществ к поверхности и продуктов реакции от поверхности. Например, если газовая смесь будет проходить через слой катализатора с небольшой линейной скоростью, то и перенос веществ к поверхности катализатора протекает медленно и будет ограничивать скорость общего процесса реакция, характеризуется малым значением энергии активации и совсем незначительным увеличением скорости реакции с повышением температуры. Существенно чаще скорость самой реакции будет ограничиваться скоростью Адсорбции, десорбции или реакции на поверхности.

Стадии каталитического синтеза аммиака следующие. Азот и водород диффундируют из объема газовой фазы к поверхности катализатора, где и протекает активированная адсорбция обоих газов. Уже далее адсорбированный азот взаимодействовать с адсорбированным или газообразным водородом, причем последовательно образуются имид NH, амид NH₂ и аммиак NH₃. Последний десорбируется с поверхности и поступает в объем газовой фазы.

Большой объем работ в области изучения скорости синтеза и разложения аммиака дают много материала для теоретической химии, несмотря на то, что существенная часть их посвящена изысканиям эффективных катализаторов применяемых в промышленности для синтеза и определению оптимальных условий их применения.

Измерения скорости синтеза аммиака на железном, молибденовом и вольфрамовом катализаторах и скорости разложения аммиака на железном и

медном катализаторах показали, что скорость синтеза на различных катализаторах будет зависеть от уравнению, которое указывает на общность механизма реакции на разных катализаторах. Возможно подытожить, что кинетические измерения суммарных процессов подтверждают, что адсорбция азота и десорбция его являются ограничивающими стадиями синтеза и разложения аммиака.

Исследования скорости синтеза аммиака при повышенном давлении в изотермических условиях проводились с чистой азотоводородной смесью стехиометрического состава при давлении 300 ат, температурах 425—525°C интервалом в 25°C и при разных объемных скоростях с железным катализатором (который был активированным окисью алюминия и окисью калия), полученным методом кислородной плавки.

При одной и той же температуре и при разных объемных скоростях значения констант скорости реакции будут схожи между собой.

2.4 Оптимальные условия синтеза аммиака

Содержание аммиака в газе падает с увеличением объемной скорости, т. е. с уменьшением времени контактирования.

С повышением давления будет увеличиваться равновесный выход аммиака, а так же возрастает скорость реакции. Скорость реакции будет расти если с уменьшить размеры зерен катализатора.

Зная зависимость степени превращения исходной смеси от объемной скорости, температуры, давления и размеров зерен катализатора, можно определить условия, которые необходимы для достижения большей производительности катализатора.

При данной объемной скорости производительность катализатора прямо пропорциональна содержанию аммиака, т. е. будет достигнута

максимума при оптимальном температурном режиме и увеличивается при повышении давления.

При увеличении объемной скорости производительность катализатора вырастет, потому что, как было показано выше, содержание аммиака уменьшается медленнее, чем возрастает объемная скорость.

Производительностью катализатора (G) называется вес продукта, полученного в течение одного часа с 1 м^3 катализатора. Производительность катализатора выражается в $\text{кг}/\text{м}^3 \text{ час}$.

С целью повышения производительности катализатора необходимо увеличивать объемную скорость, что в свою очередь приводит к понижению содержания аммиака в газе после контакта. Такое возможно только при условии, что неиспользованная азотоводородная смесь будет вновь направлена в колонну синтеза.

При выборе объемной скорости учитываются не только необходимость более эффективного использования катализатора, но и так же влияние изменения объемной скорости на производительность остальных аппаратов (входящих в агрегат синтеза аммиака), а также на расход энергии, на транспорт газа и на нагревание и охлаждение газовых смесей.

Расход энергии на транспорт газа через реакционную аппаратуру будет пропорционален объемной скорости, а не производительности катализатора. Таким образом, с тем как объемная скорость будет увеличиваться, расход энергии по этой статье на 1 т аммиака так же увеличится.

Выделение аммиака из газовой смеси проходит обыкновенно его конденсацией. Так как с увеличением объемной скорости будет уменьшаться парциальное давление аммиака, то для того, чтобы сконденсировать аммиак, газ необходимо охладить до более низкой температуры.

Количество тепла, которое выделяется во время реакции в единицу времени на единицу объема катализатора, будет пропорционально производительности катализатора. В связи с этим увеличение объемной скорости и количество тепла, приходящееся на 1 м^3 газа, уменьшается.

При заданной температуре газа на выходе из аппарата количество уносимого газами тепла возрастает прямо пропорционально объемной скорости.

Выбор объемной скорости в каждом отдельном случае возможен только на основании разностороннего анализа процесса. Увеличение производительности путем увеличения объемной скорости ограничивается, в основном требованием вести процесс без затраты тепла извне.

Изначально, первое время при производстве синтетического аммиака работали с небольшими объемными скоростями (5000—10000), теперь же перешли к скоростям 30 000—60 000 $\text{нм}^3/\text{м}^3 \text{ час}$.

Следовательно, чтобы достичь более высокой производительности нужно проводить процесс при более высоких давлениях и при оптимальном для данного катализатора температурном режиме, при больших объемных скоростях и на возможно более чистом газе.

3 Расчет материального энергетического балансов процесса получения аммиака

3.1 Материальный баланс

Исходные данные для расчёта представлены в таблице.

Параметр	Значение
Производительность	250 т в сутки
Объемная скорость смеси в колонне	25 000 $\text{нм}^3/\text{м}^3 \cdot \text{час}$
Давление в синтез колонне	300 атм
Температура синтеза	500 C^0
Объем катализатора в колонне	4,8 м^3
Содержания аммиака в газе на выходе из колоны синтеза	16 %

Содержания газов метана и аргона в свежем газе	0,2%
Содержания газов метана и аргона в циркуляционном газе при выходе с клонны синтеза	2,5%
Температура первичной конденсации	28 C ⁰
Температура вторичной конденсации	0 C ⁰

1. Производительность агрегата в час

$$250000/24=10416 \text{ кг/час}$$

Дальнейший расчет производим на часовую производительность

2. Полезная производительность 1 м³ катализатора в час

$$10416/4,8=21,7 \text{ кг/час на } 1 \text{ м}^3 \text{ катализатора}$$

3. При объемной скорости на входе 25000 нм³ /ч на 1 м³ катализатора объемная скорость на выходе составит около 22000 нм³ /ч на 1 м³ катализатора . При 500 C⁰ и 300 ат содержание аммиака в газе в лабораторных условиях 22 %

4. Содержание аммиака в газе , поступающем в колонну синтеза , определяется условиями вторичной конденсации 0 C⁰ и давлении 280 ат концентрация аммиака определяется по формуле Ларсона и Блека:

$$\lg^4 \text{C} \text{NH}_3 = 4,1856 + 5,987879 / (P)^{1/2} - 1099.544 / T = \\ = 4,1856 + 5,987879 / (280^2 - 1099.544 / 273,15) = 0.5$$

$$\text{C} \text{NH}_3 = 3.16\%$$

5. Эффективное давление в колонне находим по уравнению

$$P_{\text{эф}} = 300 * (1 - 0,025) * (1 - 0,0316) = 283 \text{ ат}$$

6. При 300 ат. и 500⁰C равновесная концентрация аммиака 26,44%, а при 283 ат она равна 25%.

7. Поправочный коэффициент на снижение эффективного давления. – 25/26,44 = 0,946

8. Концентрация аммиака на выходе из колонны с учётом поправочного коэффициента

$$\text{C} \text{NH}_3 = 0,946 * 22 = 20,8\%$$

9. Производительность 1 м³ катализатора. На каждый кубический метр катализатора поступает W нм³/ч газовой смеси.

Формула для определения количества, образовавшегося в колонне аммиака имеет вид – $({}^6\text{C}\text{NH}_3 - {}^4\text{C}\text{NH}_3) * 0.7710/100 + 1.03 * {}^6\text{C}\text{NH}_3$ кг NH_3 на 1 м^3 поступающей газовой смеси.

Отсюда при поступлении ${}^4\text{W}$ $\text{м}^3/\text{ч}$ газовой смеси производительность катализатора (в расчете на 1 м^3) составит

$$(20,8 - 3,16) * 25000 * 0,7710/100 + 1,03 * 20,8 = 2808 \text{ кг/ч}$$

10. Для получения 10416 кг аммиака в колонну должно поступать газовой смеси ${}^4\text{v} = 10416(100 + 1,03 * 20,8) / (20,8 - 3,16) * 0,7710 = 92736,3 \text{ м}^3$

11. Состав поступающей газовой смеси. По условию ,в газовой смеси, поступающей в колонну синтеза ,содержится 2,5 % аргона и метана.

$$\text{Допустим, что } {}^4\text{C}\text{Ar} = 1.05 \quad \text{и} \quad {}^4\text{C}\text{CH}_4 = 1,45$$

Концентрация аммиака 3,16%. Тогда сумма водорода и азота будет

$$100 - (1,05 + 1,45 + 3,16) = 94,3\%$$

Допускаем, что на входе в колонну соотношения водорода и азота соответствует стехиометрическому, а с учетом нескольких больших потерь водорода по сравнению с азотом -3,007:1. Таким образом; концентрация азота

$${}^4\text{C}\text{N}_2 = 94,3/3.007 + 1 = 23,7$$

Водорода

$${}^4\text{C}\text{H}_2 = 94,3 - 23,7 = 70,6$$

В поступающем газе содержится :

$$\text{Аммиака } {}^4\text{v}\text{NH}_3 = {}^4\text{v} * {}^4\text{v}\text{NH}_3 = 92736,3 * 0,0316 = 2930,5 \text{ м}^3, \text{ или } 2256,5 \text{ кг}$$

$$\text{Водорода } {}^4\text{v}\text{H}_2 = 92736,3 * 0,706 = 65472 \text{ м}^3, \text{ или } 5827 \text{ кг}$$

$$\text{Азота } {}^4\text{v}\text{N}_2 = 92736,3 * 0,237 = 21978,4 \text{ м}^3, \text{ или } 27473 \text{ кг}$$

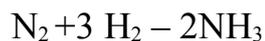
$$\text{Аргона } {}^4\text{v}\text{Ar} = 92736,3 * 0,0105 = 973 \text{ м}^3 \text{ или } 1733 \text{ кг}$$

$$\text{Метана } {}^4\text{v}\text{CH}_4 = 92736,3 * 0,0145 = 1344,6 \text{ м}^3, \text{ или } 964 \text{ кг}$$

Общая масса газов -38254 кг

12. Состав газовой смеси после колонны синтеза. По условию, в колонне синтеза образуется 10416 кг ,или 13527 м^3 , тогда по реакции

x y 10416



28 32 2*17

$X=28*10416/2*17=8577,9$ (кг)- количества азота или 6862 нм^3 азота

$Y=10416*3*2/2*17=1839,1$ (кг)- количества водорода или 20653 нм^3 водорода

В газовой смеси на выходе из колонны содержится

Аммиака $2256,5+10416=12672,5$ кг или $2930,5+13527=16457,5 \text{ нм}^3$

Водорода $5827-1838,1=3988,9$ кг или $65472-20653=44919 \text{ нм}^3$

Азота $27473-8577,9=18895,1$ кг или $21978,4-6862=15116,4 \text{ нм}^3$

Аргона 1733 кг или 973 нм^3

Метана 964 кг или $1344,6 \text{ нм}^3$

Общий объем газовой смеси— $78710,5 \text{ нм}^3$

13.Количество аммиака, конденсирующегося в водяном холодильнике, и количество растворенных в нем газов .В газовой смеси , при температуре 28 и давлении с учетом потерь 290 атм ,должно содержаться 7,66 NH_3

Объем газов ,кроме NH_3 , $78710,5-16457,5=62253 \text{ нм}^3$

Объем газообразного NY_3 $62253*7,66/100-7,66=476858/92,34=5164,15 \text{ нм}^3$

Конденсируется $16457,5-5164,15=11293,35 \text{ нм}^3$,или 8696 кг NH_3

Общий объем несконденсировавшихся газов: $62253+5164,15=67417,15 \text{ нм}^3$

Парциальные давления газов(в ат)

H_2 ----- $290*44819/67417,15=192,8$

N_2 ----- $290*15116,4/67417,15=65$

Ar ----- $290*973/67417,15=4,19$

CH_4 ----- $290*1344,6/67417,15=5,79$

При 28^0 C и найденных парциальных давления в 1000 кг жидкого NH_3 растворяется $19,57 \text{ нм}^3$ водорода, $6,35 \text{ нм}^3$ азота , $0,65 \text{ нм}^3$ аргона $1,72 \text{ нм}^3$ метана.

Тогда в 8696 кг NH₃, растворяется ;

Водорода -----8696*19,57/1000=170 нм³

Аргона-----8696*0,65/1000=5,65 нм³

Азота-----8696*6,35/1000=55,2 нм³

Метана-----8696*1,72/100=15 нм³

Остается в газообразном виде ;

H₂-----44819-170=44649 нм³

N₂-----15116,4-55,2=15061,2 нм³

Ar-----973-5,65=967,36 нм³

CH₄-----1344,6-15=1329,6 нм³

Общий объем газов -62007,15 нм³

Объем NH₃ ,присутствующий в газообразном виде
62007,15*7,66/100-7,66=5144 нм³ или 3961 кг

Конденсируется 16457,5-5144=11313,5 нм³ или 7603,5 NH₃

Общий объем газов : 62007,15 +5144=67151,15 нм³

Парциальные давления газов (в ат):

H₂-----290*44649/67151,15=192,9

N₂-----290*15061,2/67151,15=65

Ar-----290*967,35/67151,15=4,17

CH₄-----290*1329,6/67151,15=5,74

Таким образом, после водяного холодильника паро-жидкостная смесь имеет следующий состав

Таблица 1.2 – Парожидкостный состав смеси

Компонент	жидкость		газ		
	кг	нм	кг	нм	% по объему
Аммиак	7635	11313,5	3961	5144	7,66
Водород	15,13	170	3974	44649	66,5
Азот	69	55,2	18826,5	150261,2	22,4

Аргон	9	5,05	1722	967,35	1,4
Метан	11	15	953	1329,6	2,04
Всего	8815,13	11558,75	29439,5	67151,6	100

14 Количество газов, растворенных в жидком аммиаке ,вторичной конденсации .Принимаем ,что из 10416 -7635=1705 кг NH₃,которые ещё должны быть выделены, 92,5% выводятся из системы в испаритель жидком виде. При этом допущении в виде жидкости выводится 1705*0,925=1577 кг NH₃

Ориентировочно можно принять, что в таком количестве NH₃ растворится 17 нм³ H₂, 6 нм³ N₂, 1 нм³ Ar, 3 нм³ CH₄

15 Количество продувочных газов . Для получения 10416 кг NH₃ нужно 20653 нм³ H₂ и 6862 нм³ N₂.Всего надо 27515 нм³ смеси H₂ и N₂. Или 27515*100/74,29+24,75=27781 нм³ свежей водородной смеси

Обозначим резервный объем через x .Тогда общий объем свей смеси

27 781+ x, где

H₂-----20650+x*0.7429 нм³

N₂-----6965+x*0.2475 нм³

Ar-----104+x*0.0038 нм³

CH₄-----162+x*0.0058 нм³

Всего 27781+x

Из этого количества расходуется на синтез аммиака и удаляется с растворенными газами.

20653+170+17=20840 нм³ водорода

6862+55,2+6=6932,2 нм³ азота

5,65+1=6,65 нм³ аргона

15+3=18 нм³ метана

При продувке должно быть удалено :

20650+x*0.7429 нм³-20840= x*0.7429-190 нм³ водорода

$$6965+x*0.2475 \text{ нм}^3-6923,2= x*0.2475-58,2 \text{ нм}^3 \text{ азота}$$

$$104+x*0.0038 \text{ нм}^3-6,65= x*0.0038 +97,35 \text{ нм}^3 \text{ аргона}$$

$$162+x*0.0098 \text{ нм}^3-18= x*0.0058+144 \text{ нм}^3 \text{ метана}$$

Обозначим общий объем продувочных газов через y . Тогда количество удаляющихся газов:

$$\text{Аммиака}---y*0,0766 \text{ нм}^3$$

$$\text{H}_2-----y*0,665 \text{ нм}^3$$

$$\text{N}_2-----y*0,224 \text{ нм}^3$$

$$\text{Ar}-----y*0,014 \text{ нм}^3$$

$$\text{CH}_4-----y*0,0204 \text{ нм}^3$$

Приравниваем количество продувочных газов, выраженных через x и y

Получим

$$\text{для } \text{H}_2----- x*0.7429-190= y*0,665 \text{ нм}^3$$

$$\text{для } \text{N}_2----- x*0.2475-58,2 \text{ нм}^3= y*0,224 \text{ нм}^3$$

$$\text{для } \text{Ar}----- x*0.0038 +97,35= y*0,014 \text{ нм}^3$$

$$\text{для } \text{CH}_4----- x*0.0058+144 \text{ нм}^3= y*0,0204 \text{ нм}^3$$

$$x*0.7429-190= y*0,665 \qquad x*0.2475-58,2 \text{ нм}^3= y*0,224$$

$$x*0.0038 +97,35= y*0,014 \qquad x*0.0058+144 \text{ нм}^3= y*0,0204$$

$$y=9275 \text{ нм}^3 \qquad y_1=9563 \text{ нм}^3$$

$$x=8558 \text{ нм}^3 \qquad x_1=8890 \text{ нм}^3$$

$$\text{Определим среднее значение } x=8724 \text{ нм}^3$$

$$Y=9419 \text{ нм}^3$$

В объеме 9419 нм^3 содержится

$$\text{NH}_3---0,0766*9419=721 \text{ нм}^3 \text{ или } 555,5 \text{ кг}$$

$$\text{H}_2---0,665*9419=6263 \text{ нм}^3 \text{ или } 557,4 \text{ кг}$$

$$\text{N}_2---0,224*9419=21709 \text{ нм}^3 \text{ или } 2637 \text{ кг}$$

$$\text{Ar}---0,014*9419=131 \text{ нм}^3 \text{ или } 234 \text{ кг}$$

$$\text{CH}_4---0,0204*9419=192 \text{ нм}^3 \text{ или } 137,7 \text{ кг}$$

16.Количество циркулирующего газа :

$$\text{NH}_3---5144-721=4423 \text{ нм}^3 \text{ или } 3961-555,5=3405,5 \text{ кг}$$

$$\text{H}_2\text{---}44649-6263=38386 \text{ нм}^3 \text{ или } 3974-557,4=3416,6 \text{ кг}$$

$$\text{N}_2\text{---}15061,2-2109=1295,2 \text{ нм}^3 \text{ или } 18826,5-5637=16189,5 \text{ кг}$$

$$\text{Ar}\text{---}967,35-131=833,35 \text{ нм}^3 \text{ или } 1722-234=1488 \text{ кг}$$

$$\text{CH}_4\text{---}1329,6-192=137,6 \text{ нм}^3 \text{ или } 953-137,7=815,3 \text{ кг}$$

17.Количество свежей азотно-водородной смеси, подающийся на синтез.

$$\text{Общий объем } 27781+8874=36505 \text{ нм}^3$$

В ней содержится

$$\text{H}_2\text{---}0,7429*36505=27120 \text{ нм}^3 \text{ или } 2413 \text{ кг}$$

$$\text{N}_2\text{---}0,2475*36505=9035 \text{ нм}^3 \text{ или } 11293 \text{ кг}$$

$$\text{Ar}\text{---}0,038*36505=138,71 \text{ нм}^3 \text{ или } 246,9 \text{ кг}$$

$$\text{CH}_4\text{---}0,0058*36505=211,72 \text{ нм}^3 \text{ или } 151,8 \text{ кг}$$

$$8000 \text{ нм}^3 - 1 \text{ кг H}_2\text{O}$$

$$36505 \text{ нм}^3\text{-х кг H}_2\text{O}$$

$$\text{х}=36505*1/8000=4,56 \text{ или } 6,08 \text{ нм}^3 \text{ паров воды}$$

18.Количество водородной смеси после смещения циркулирующего и свежего газов;

$$\text{NH}_3\text{---}4423 \text{ нм}^3 \text{ или } 3405 \text{ кг}$$

$$\text{H}_2\text{---}38386+27420=65506 \text{ нм}^3 \text{ или } 3416,6+2413=5829,6 \text{ кг}$$

$$\text{N}_2\text{---}12952,2+9035=21987,2 \text{ нм}^3 \text{ или } 16189,5+11293 \text{ кг}=27482,5$$

$$\text{Ar}\text{---}836,35+138,71=975,06 \text{ нм}^3 \text{ или } 246,9+1488=1734,9 \text{ кг}$$

$$\text{CH}_4\text{---}1137,6+211,72=1349,32 \text{ нм}^3 \text{ или } 151,8+815,3=967,1 \text{ кг}$$

$$\text{Общий объем газов} - 94241 \text{ нм}^3$$

19. Количества аммиака ,конденсирующегося в колонне.

Учитывая , что объем газов, за исключением аммиака ,составляет 94241-4423=89818 нм³,находим объем газообразного аммиака;

$$89818*3,16/100-3,16=2930,86 \text{ нм}^3$$

Конденсируются в жидкость

$$4423-2930,86=1492,14 \text{ нм}^3 \quad \text{или } 1148,94 \text{ кг, аммиака}$$

Объем оставшихся газов

$$94241 - 1492,14 = 92748,86 \text{ нм}^3$$

Парциальные давления газов(в ат):

$$\text{Водород} \quad 280 * 65506 / 92748 = 197,7$$

$$\text{Азот} \quad 280 * 21987,2 / 92748 = 66,37$$

$$\text{Аргон} \quad 280 * 975,06 / 92748 = 2,94$$

$$\text{Метана} \quad 280 * 1349,32 / 92748 = 4,07$$

При этих условиях растворимость (в нм³ на 1000 кг жидкого аммиака) водорода 11,99, азота 4,96, аргона, 1,27, метана 2,60 в 1148 кг жидкого аммиака растворится 17 нм³ H₂, 6 нм³ N₂, 1 нм³ Ar, 3 нм³ CH₄. Это совпадает с принятым по п.14.

Объем газов за вычетом аммиака и растворившихся в жидком аммиаке газов

$$89818 - (17 + 6 + 1 + 3) = 89845 \text{ нм}^3$$

Объем газообразного аммиака

$$89845 * 3,16 / 100 - 3,16 = 2931,7 \text{ нм}^3$$

Конденсируется 4423 - 2931,7 = 1491,3 нм³ или 1148 кг , аммиака

Таким образом , выделяется в жидком виде. 1148 кг аммиака , в котором растворено 1,7 кг водорода, 7,5 азота, 2 аргона, 2 Метана. Кроме этого, в жидком аммиаке растворяется весь поступивший водяной пар.

20. Количество газовой смеси, поступающей в колонну синтеза :

$$\text{Аммиака} \quad 3405 - 1148 = 2257 \text{ кг/ч} \quad , \text{ или } 1737,89 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

$$\text{Водорода} \quad 5829,6 - 1,7 = 5827,9 \text{ кг/ч} \quad \text{или } 65506 \text{ нм}^3 - 17 = 65489 \text{ нм}^3$$

$$\text{Азота} \quad 27482,5 - 7,5 = 27475 \text{ кг/ч} \quad \text{или } 21987,2 \text{ нм}^3 - 6 = 21981 \text{ нм}^3$$

$$\text{Аргона} \quad 1734,9 - 2 = 1732,9 \text{ кг/ч} \quad \text{или } 975,06 \text{ нм}^3 - 1 = 974,06 \text{ нм}^3$$

$$\text{Метана} \quad 967,1 - 2 = 965,1 \text{ кг/ч} \quad \text{или } 1349,32 \text{ нм}^3 - 3 = 1346,32 \text{ нм}^3$$

21. Общее количество товарного аммиака. Из водяного холодильника выводится 7635 кг, из газов продувки 555,5 кг и из испарителя 2257 кг: итого 10416 кг/час.

22. Фактически в колонну синтеза поступает согласно п11 газовой смеси 92736,3 $\text{нм}^3/\text{ч}$ и

23 Уходит из колоны газовой смеси 78710,5 $\text{нм}^3/\text{ч}$

Таблица 1.3 - Сводный материальный баланс агрегата синтеза аммиака за 1 час

Компонет	Поступает в колонну синтеза		Образуется(+) или расходуется (-) в колонне синтеза		Поступает в водяной холодильник	
	кг	нм ³	кг	нм ³	кг	нм ³
1	2	3	4	5	6	7
Аммиак	2256,5	2930,5	+10416	13527	12672,5	16457,5
Водород	5827	65472	-8577,9	6862	3988,9	44919
Азот	27473	21978,4	-1838,1	20653	18895,1	15116,4
Аргон	1733	973			1733	973
Метан	964	1344,6			964	1344,6
Всего	38254	92698,5	0	-13988	38254	78810,5

Таблица 1.4 - Сводный материальный баланс агрегата синтеза аммиака за 1 час

Компонет	Удаляется из холодильника				Жидкий аммиак		Газы на продувку и смещение	
	жидкости		газа		В сборник			
	кг	нм ³	кг	нм ³	кг	нм ³	кг	нм ³
8	9	10	11	12	13	14	15	19
Аммиак	7635	11313,5	3961	5144	7635	11313,5	3961	5144
Водород	15,13	170			15,13	170		
Азот	69	55,2	3974	44649	69	55,2	3974	44649
Аргон			18826,5	150261,2			18826,5	150261,2
Метан	9	5,05			9	5,05		
	11	15	1722	967,35	11	15	1722	967,35
			953	1329,6			953	1329,6
Всего	8815,13	11558,75	29439,5	67151,6	8815,13	11558,75	29439,5	67151,6

--	--	--	--	--	--	--	--	--

Таблица 1.5 - Сводный материальный баланс агрегата синтеза аммиака за 1 час

Компонет	Выводится при продувке		Поступает На смещение		Вводится свежей смеси		Поступает в конденсационную колонну	
	кг	нм ³	кг	нм ³	кг	нм ³	кг	нм ³
17	18	19	20	21	23	24	25	26
Аммиак	555,5	721	3405,5	4423	-	-	3405	4423
Водород	557,4	6263	3416,6	38386	2413	27120	5829,6	65506
Азот	2637	21709	16189,5	1295,2	11293	9035	27482	21987
Аргон	234	131	1488	833,35	246,9	138,71	1734,9	975,06
Метан	137,7	192	815,3	137,6	151,8	211,72	967,1	1349,3
Всего	4121,6	29016	25314,9	45075,1	13780,4	36495,43	39419	94241

Таблица 1.5 - Сводный материальный баланс агрегата синтеза аммиака за 1 час

Компонет	Разделяется в конденсационной колонне				Поступает в испаритель		Поступает в колонну синтеза	
	жидкости		газа					
	кг	нм ³	кг	нм ³	кг	нм ³	кг	нм ³
27	28	29	30	31	32	33	34	35
Аммиак	1148	1491,3	2257	1737,89	1148	1491,3	2257	1737,89
Водород	1,7	17	5827,9	65489	1,7	17	5827,9	65489
Азот	7,5	6	27475	21981	7,5	6	27475	21981
Аргон	2	1	1732,9	974,06	2	1	1732,9	974,06
Метан	2	3	965,1	1346,32	2	3	965,1	1346,32
Всего	1161,2	1518,3	38257,9	91528,81	1161,2	1518,3	38257,9	91528,81

3.2 Энергетический баланс

Исходные данные

Температура газа на входе в колонну(в C^0)	36
Температура газа на входе в слой катализатора (в C^0)	440
Температура на выходе из катализаторной коробки (в C^0)	480
Температура газа на выходе из колонны (в C^0)	90
Температура воды, поступающей в колонну (в C^0)	220
Температура воды ,выходящей из колонны (в C^0)	280
Давление воды(в $нм^3$)	$100 \cdot 10^5$

Энтальпия поступающего газ i_1 содержащегося 3,08 аммиака при температуре на входе колонны $36 C^0$,составляет 41 600 кдж/кг

Отпуская по щели между стенкой колонны и катализированной коробкой, газ нагревается за счёт тепла катализаторной коробки .Температура газа при этом увеличивается на 8-10 град.Принимаем ,что газ нагрелся на 9 град и его температура в щели на уровне перехода катализаторной коробки в теплообменник $45 C^0$.Тогда i_2 ,что $i_2 = 41900$ кдж/кг. Таким образом, энтальпия каждого килограмма газовой смеси увеличилась на $i_2 - i_1 = 4190 - 4160 = 30$ кдж .Это же количество тепла на килограмм смеси отдала катализаторная коробка.

Отпускаясь ниже по щели между стенками колонны и теплообменником ,газ продолжает нагреваться –теперь за счет горячего газа ,охлаждающегося в теплообменнике. Температура газа за время прохождения по щели от точки до входа в теплообменник увеличивается примерно на 6-8 град .Принимаем увеличение равным 7 град.Тогда температура газа будет равна $52 C^0$,а энтальпия $i_3 = 42100$ кдж/кг

Тепло, выделившееся из 1 кг смеси в катализаторной коробке за счет тепла реакции, можно выразить как разность энтальпий газа, поступившего в слой катализатора, и газа, ушедшего из слоя.

Это тепло составляет $i_7 - i_9$ кдж/кг. С другой стороны, все выделившееся тепло должно быть поглощено нагреваемыми газами.

Газы нагреваются за счет отдачи тепла катализаторным слоем дважды: один раз в щели у коробки и второй раз – при прохождении через центральную трубку, внутренние и наружные трубки Фильда. В первом случае тепло, воспринимаемое газами, составляет $i_2 - i_1$, а во втором случае $i_7 - i_4$. Таким образом, уравнение теплового баланса катализаторной коробки приобретает вид

Отсюда после сокращения i_7 находим

$$i_4 = i_9 + i_2 - i_1$$

Энтальпию i_9 можем найти по диаграмме $i-t$, так как знаем, что температура газа на выходе из слоя катализатора 480°C , а содержание аммиака 18,4%.

Энтальпия $i_9 = 5000$ кдж/кг.

Энтальпия $i_4 = 5000 + 4190 - 4160 = 5030$ кдж/кг

Отсюда температура газа на выходе из теплообменника или на входе в центральную трубку катализаторной коробки, по диаграмме $i - t$ равна 284°C . Энтальпия газа на входе в слой катализатора при 440°C и 3,08% аммиака равна 5580 кдж/кг. То, газ при реакции в слое катализатора выделит –

$$i_7 - i_9 = 5580 - 5000 = 580 \text{ кдж/кг}$$

при нагревании в щели получает 30 кдж/кг и прохождении по центральной трубке и трубкам Фильда $5580 - 500 = 580$ кдж/кг

Как указано выше, газ поступает в теплообменник с температурой 52°C и энтальпией $i_3 = 4210$, а выходит из теплообменника с температурой 284°C и энтальпией 5030 кдж/кг.

Следовательно, газ в теплообменнике получил

$$i_4 - i_3 = 5030 - 4210 = 820 \text{ кдж/кг}$$

Кроме этого, в щели у теплообменника к газу подведено

$$i_3 - i_2 = 4210 - 4190 = 20 \text{ кДж/кг тепла.}$$

Всего при охлаждении горячего газа в теплообменнике холодный газ поглотил

$$i_4 - i_2 = 5030 - 4190 = 840 \text{ кДж/кг}$$

Это же количества тепла отдал горячий газ (потерями в окружающую среду пренебрегаем), т.е

$$i_4 - i_2 = i_{10} - i_{11} = 840 \text{ кДж/кг}$$

Зная температуру и состав газа, выходящего из колонны, находим, что $i_{11} = 3680 \text{ кДж/кг}$.

Тогда для горячего газа, поступающего в теплообменник

$$i_{10} = i_{11} + 840 = 3680 + 840 = 4520 \text{ кДж/кг}$$

Газ, выходящий из катализаторной коробки, содержит $i_9 = 5000 \text{ кДж/кг}$ тепла, а поступающей в теплообменник 4520 кДж/кг

Разница в количестве тепла

$$i_9 - i_{10} = 5000 - 4520 = 480 \text{ кДж/кг}$$

расходуется на нагрев воды в теплоотводящем устройстве. Общее количество тепла, которое может быть использовано на нагрев воды найдем по уравнению

$$Q_{13} - Q_{12} = m_{12} \cdot (i_{13} - i_{12}) = Q_9 - Q_{10} = m_9 \cdot (i_9 - i_{10}) = 37591 \cdot 480 = 18000000 \text{ кДж/ч}$$

Энтальпия воды при 280 C^0 равна $i_{13} = 1234,5 \text{ кДж/кг}$,

а при 220 C^0 $i_{12} = 945,8 \text{ кДж/кг}$.

Отсюда, при нагревании воды от 220 до 280 C^0 энтальпия увеличивается на

$$i_{13} - i_{12} = 1234,5 - 945,8 = 288,7 \text{ кДж/кг}$$

Таким образом, масса нагреваемой воды равна

$$m_{12} = \frac{Q_{13} - Q_{12}}{i_{13} - i_{12}} = \frac{18\,000\,000}{288,7} = 62350 \text{ кг/ч}$$

Тепло газ Q в любой точке определяется произведением массы газа на энтальпию его, например

$$Q_2 = m_2 i_2 = 37591 \cdot 41900 = 157500000 \text{ кДж/ч} = 157500 \text{ МДж/ч}$$

При расчете нужно помнить, что масса газа любой точке есть величина постоянная.

Таблица 1.6 - Тепловой баланс колонны синтеза

приход		Расход	
Катализаторная коробка (Мдж/ч)			
С газом в колонну (Q_1)	156400	С газом в щели на уровне перехода катализаторной коробки в теплообменник (Q_2)	157500
С газом катализаторную коробку (Q_4)	189100	С газом в теплоотводящее устройство	188000
Всего	345500	Всего	345000
Теплообменный аппарат			
С газом в щели на уровне перехода катализаторной коробки в теплообменник (Q_2)	157500	С газом на входе в теплообменник (Q_3)	158300
С газом на входе в теплообменник (Q_3)	158300	С газом на входе в катализаторную коробку (Q_4)	189100
С газом на теплоотводящего устройства (Q_{10})	170000	С газом на выходе из колонны (Q_{11})	138400
Всего	485000	Всего	485500
Теплоотводящее устройство			
С газом из катализаторной коробки Q_9	188000	С газом в теплообменник (Q_{10})	170000
С водой в колонну (Q_{12})	59000	С водой из колонны (Q_{13})	77000
Всего	247000	Всего	247000
Сводной тепловой баланс в колону			
С газом в колонну (Q_1)	156400	С газом из колонны (Q_{11})	138400
С водой в колонну (Q_{12})	59000	С водой из колонны (Q_{13})	77 000
Всего	215400	Всего	215400

4 Отходы и обезвреживание

4.1 Охрана окружающей среды в производстве аммиака

Крупнотоннажное производство аммиака характеризуют следующие выбросы в окружающую среду: 1) газовые, содержащие в своем составе аммиак, оксиды азота и углерода и другие примеси; 2) сточные воды, состоящие из конденсата, продуктов промывки реакторов и систем охлаждения; 3) низкопотенциальная теплота.

Относительная концентрация токсичных примесей производства аммиака в виде оксида углерода и оксидов азота в отходящих газах невысока, но для устранения даже незначительных выбросов разрабатываются специальные мероприятия. Полное исключение токсичных выбросов возможно при использовании каталитической очистки в присутствии газавосстановителя, когда происходит восстановление оксидов азота до элементарного азота [6,10].

4.2 Выбросы в атмосферу

В производстве аммиака имеются постоянные и периодические сбросы газов в атмосферу, а также сбросы, вызванные нарушениями технологического режима. Постоянно в атмосферу сбрасывают дымовые газы из трубчатой печи, подогревателя природного газа, а также через факельные установки.

На сжигание в факельную установку направляются газы, сбрасываемые при пуске агрегата и при нарушениях технологического режима. Постоянно сбрасывают в атмосферу диоксид углерода, а также газы из предохранительных клапанов.

Высоту труб для сброса дымовых газов и углекислого газа определяют на основании допустимого содержания компонентов в приземном слое населенного пункта, расположенного вблизи завода.

Минимальная величина санитарно-защитной зоны от аммиачного производства составляет 1000 м [6,10].

4.3 Характеристика сточных вод, методы их удаления и обезвреживания

При нормальной работе в агрегатах производства аммиака постоянно сбрасывается газовый конденсат.

Сброс (в количестве 65 м³/ч) осуществляют в химически загрязненные стоки из бака отработанного газового конденсата через гидрозатвор.

Газовый конденсат при 45 °С содержит 160 мг/л CO₂, 80 мг/л NH₃ и ~ 100 мг/л органических соединений (в пересчете на метанол и формальдегид).

В схеме с моноэтаноламиновой очисткой из смоловыделителя один раз в 10-15 дней выгружают около 10 м³ кубового осадка, представляющего собой вязкую, текучую массу темного цвета с плотностью 1.3 -1.4 г/ см³. Сухое вещество кубового осадка имеет следующий примерный состав (% масс.): моноэтаноламин – 15 – 30%, зола и механические примеси – до 5 %, продукты разложения и окисления, нейтрализованные щелочью – до 75%. Содержание воды в кубовом осадке – не менее 60%. Из смоловыделителя кубовый остаток направляется в захоронители.

В период пуско-наладочных работ сбрасывают химически загрязненные воды, образующиеся при промывке системы парообразования и очистки газа от углекислого газа, оборотную воду после сепаратора факельной установки, конденсат, образующийся при восстановлении низкотемпературного катализатора конверсии оксида углерода. Все эти сбросы сначала поступают в накопители, а затем их сбрасывают на очистные сооружения [6,10].

Заключение

В данной курсовой работе рассмотрен метод получения аммиака методом Габера-Боша; описаны физико-химические характеристики вещества; описаны все существующие методы и схемы получения аммиака, процесса; представлена характеристика аммиака как сырья; рассчитан материальный и энергетический баланс.

В настоящее время в России потенциалом для производства синтетического аммиака обладают 18 предприятий с суммарными мощностями более 13 млн т химиката в год.

Современные агрегаты синтеза аммиака мощностью созданы на основе последних достижений науки и техники, что позволило добиться значительного снижения энерго-материальных и капитальных затрат, обеспечить низкую себестоимость выпускаемой продукции и высокую производительность труда. Все это достигнуто в результате разработки совершенных энерго-технологических схем, обеспечивающих высокий к.п.д. использования сырья и топлива, применения высокопроизводительного оборудования, более эффективных машин (центробежных компрессоров и циркуляционных насосов, абсорбционно-холодильных установок), применения более активных, стабильных и селективных катализаторов, новых эффективных поглотителей, комплексной автоматизации производства.

Список использованных источников

1. Аммиак: обзор современных технологий. [Электронный ресурс]: © Newchemistry.ru 2006-2021. URL: https://newchemistry.ru/letter.php?n_id=682 (дата обращения: 04.07.2021).
2. Афанасьев С.В., Трифонов К.И. Физико-химические процессы в техносфере. Учебник. Самара. Изд-во Самарского научн. центра РАН, 2016. 148 с.
3. Вакк, Э.Г. Производство аммиака: учебное пособие для ИТР и смежного персонала предприятий по производству синтетического аммиака. М.: [б.и.], 2017. - 239 с.
4. Об эффективности мембранной технологии извлечения водорода из продувочных и танковых газов синтеза аммиака. [Электронный ресурс]: Эл. журнал © Химическая техника 2021. <https://chemtech.ru/objectivnosti-membranoj-tehnologii-izvlechenija-vodoroda-iz-produvochnyh-i-tankovyh-gazov-sinteza-ammiaka/> (дата обращения: 04.07.2021).
5. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот. [Электронный ресурс]: Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС2-2019. URL: <http://docs.cntd.ru/document/564068887> (дата обращения: 04.07.2021).
6. Производство аммиака. [Электронный ресурс]: Нетология-групп, 2009–2021. URL: <https://foxford.ru/wiki/himiya/proizvodstvo-ammiaka> (дата обращения: 04.07.2021).
7. Производство аммиака. [Электронный ресурс]: Мой бизнес, 2020. URL: <https://moybiznes.org/proizvodstvo-ammiaka> (дата обращения: 04.07.2021).
8. Российские химики оптимизировали самое большое химическое производство. [Электронный ресурс]: 1991–2021 АО «Коммерсантъ». URL: <https://www.kommersant.ru/doc/4603818> (дата обращения: 04.07.2021).

9. Современные технологии производства аммиака[Электронный ресурс]:© Newchemistry.ru 2006-2021. URL:https://newchemistry.ru/letter.php?n_id=4156 (дата обращения: 04.07.2021).

10. Технологии производства аммиака KELLOG BROWN[Электронный ресурс]:© Newchemistry.ru 2006-2021. URL:https://newchemistry.ru/letter.php?n_id=6259(дата обращения: 04.07.2021).

11. Hideaki Kobayashi; Akihiro Hayakawa; K. D. Kunkuma A. Somarathne; Ekenechukwu C. Okafor; Science and technology of ammonia combustion. Proceedings of the Combustion Institute 2019, 37, 109-133, 10.1016/j.proci.2018.09.029.

12. Chengcheng Li; Tuo Wang; Jinlong Gong; Alternative Strategies Towards Sustainable Ammonia Synthesis. Transactions of Tianjin University 2020, 26, 67-91, 10.1007/s12209-020-00243-x.

13. Abhishek Banerjee; Benjamin D. Yuhas; Eric A. Margulies; Yongbo Zhang; Yurina Shim; Michael R. Wasielewski; Mercouri G. Kanatzidis; Photochemical Nitrogen Conversion to Ammonia in Ambient Conditions with FeMoS-Chalcogels. Journal of the American Chemical Society 2015, 137, 2030-2034, 10.1021/ja512491v.

14. Klinsrisuk, S.; Tao, S.; Irvine, J. T. S. 18-Membrane reactors for ammonia production. In Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production; Basile, A., Paola, L., Di, I., Hai, F., Piemonte, V., Eds.; Woodhead Publishing: Cambridge, MA, USA, 2015; pp. 543–563. ISBN 978-1-78242-223-5.

15. Lu Wang; Meikun Xia; Hong Wang; Kefeng Huang; Chenxi Qian; Christos T. Maravelias; Geoffrey A. Ozin; Greening Ammonia toward the Solar Ammonia Refinery. Joule 2018, 2, 1055-1074, 10.1016/j.joule.2018.04.017.

16. Кутепов А.М. Общая химическая технология: Учеб. для вузов по спец. хим.-технол. профилю / Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. - М.: Академкнига, 2003. - 528 с.

17. Кузнецов Л.Д. Синтез аммиака.-М., Химия, 1982.-296с.

18. Ахназарова С.Л. Оптимизации эксперимента в химии и химической технологии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. - М.: Высшая школа, 1978. - 319 с. Производство аммиака / Под ред. В.П.Семенова.-М., Химия, 1985.-385с.

19. Производство аммиака / Под ред. В.П.Семенова.-М., Химия, 1985.-385с. Ахназарова С.Л. Оптимизации эксперимента в химии и химической технологии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. - М.: Высшая школа, 1978. - 319 с.

20. Расчеты по технологии неорганических веществ. Учебн. Пособие для вузов /2-е изд., перераб. и допол. /Под ред. М.Е. Позина.- Л.: Химия, 1977 -495 с.

21. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: Учеб. для вузов по хим.-технол. спец. / Ксензенко В.И., Кувшинников И.М., Скоробогатов В.С., [и др.] ; Ксензенко В.И., Кувшинников И.М., Скоробогатов В.С. и др.; Под ред. В.И. Ксензенко - М.: КолосС, 2003. - 328 с.

22. Справочник азотчика /Под ред. И.М.Жаворонкова, Химия, 1987

23. Краткий справочник физико-химических величин, /под А.А.Равделя, А. М. Пономаревой, Химия, 1983 Бесков В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учеб. для химико-технол. спец. вузов / Бесков В.С., Сафронов В.С. - М.: Химия, 1999. - 328 с.

24. Бесков В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учеб. для химико-технол. спец. вузов / Бесков В.С., Сафронов В.С. - М.: Химия, 1999. - 328 с.

25. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: Учеб. для вузов по хим.-технол. спец. / Ксензенко В.И., Кувшинников И.М., Скоробогатов В.С., [и др.] ; Ксензенко В.И., Кувшинников И.М., Скоробогатов В.С. и др.; Под ред. В.И. Ксензенко - М.: КолосС, 2003. - 328 с.

